

TIAGO ELIAS ALLIEVI FRIZON

SÍNTESE DE DUAS NOVAS SÉRIES DE COMPOSTOS COM
ESTRUTURA DISCÓTICA CONTENDO DERIVADOS DO
ÁCIDO GÁLICO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-
Graduação em Química da Universidade Federal de
Santa Catarina, como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química Orgânica

Orientador: Prof. Dr. Hugo Gallardo

FLORIANÓPOLIS

2008

“SÍNTESE DE DUAS NOVAS SÉRIES DE COMPOSTOS COM ESTRUTURA
DISCÓTICA CONTENDO DERIVADOS DO ÁCIDO GÁLICO”

Tiago Elias Allievi Frizon

Esta dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e demais membros da banca examinadora.

Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo
Orientador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Maria da Graça Nascimento – UFSC

Prof. Dr. Ricardo José Nunes – UFSC

Prof. Dr. Inês Maria Costa Brighente – UFSC

Florianópolis, 27 de fevereiro de 2008.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Hugo Gallardo por indicar os rumos certos para a elaboração deste trabalho.

Aos colegas de laboratório, os quais contribuíram na troca de conhecimentos: Molin, Gilmar, Bryk, Deise, Eduard, André, Fernando Ely, Patrícia, Ana, Neto, Juliana, Ricardo, prof. Ivan e em especial a Rodrigo Cristiano por ter colaborado ativamente na execução deste trabalho.

Gostaria também de agradecer à professora Maria da Graça Nascimento, ao professor Ricardo José Nunes e a professora Inês Maria Costa Brighente, por aceitarem fazer parte da banca examinadora.

Aos professores, funcionários e alunos do Departamento de Química da UFSC por toda colaboração e companheirismo.

A Central de Análises.

A UFSC, CAPES, CNPq e Funcitec.

Aos meus pais e meus irmãos pelo apoio e valiosos ensinamentos.

Em especial a minha namorada Samira, pelo companheirismo, pelo apoio e pelo amor durante todo esse tempo.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1.O QUE É UM CRISTAL LÍQUIDO?.....	1
1.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS	3
1.2.1 Cristais líquidos termotrópicos calamíticos	4
1.2.2 Cristais líquidos discóticos.....	7
1.3 NOVAS CLASSES DE CRISTAIS LÍQUIDOS	10
1.4 DENDRÍMEROS LÍQUIDO-CRISTALINOS.....	10
2. OBJETIVOS	18
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
3.1. Síntese dos compostos com estrutura Phasmidica (7, 8 e 13).....	21
3.2. Síntese dos compostos luminescentes com estrutura Hemiphasmidica (17, 18, 19 e 25)	30
3.3. PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS	36
3.4. PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	39
4. CONCLUSÕES.....	49
5. PARTE EXPERIMENTAL	50
5.1. INSTRUMENTAÇÃO.....	50
5.2. SÍNTESES:	51
6. BIBLIOGRAFIA	71

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Esquema do arranjo molecular durante as transições entre as fases cristal, cristal líquido e líquido isotrópico. Fusão da fase cristalina para as mesofases nas temperaturas T_1 e T_2 e entrada para o líquido isotrópico na temperatura T_3 2
- Figura 2: Representação esquemática da anisometria dos dois grupos de cristais líquidos termotrópicos convencionais (a) forma de bastão característica dos Cristais Líquidos Termotrópicos calamíticos (b) forma semelhante a um disco dos Cristais Líquidos Termotrópicos discóticos. 3
- Figura 3: Representação do comportamento micelar: a) micela formada pela interação de moléculas anfifílicas em água; b) tipo de comportamento micelar, bicamada, observado na membrana celular..... 4
- Figura 4: Representação ilustrativa da estrutura de uma molécula de um cristal líquido calamítico. 5
- Figura 5: Representação ilustrativa de uma fase nemática (N), onde as moléculas estão orientadas segundo uma direção dada pelo vetor \hat{n} 5
- Figura 6: Estrutura molecular do composto 4-pentil-4'-cianobifenil (5CB) 1. (Temperaturas expressas em $^{\circ}\text{C}$). K = cristal; N = nemático e I = isotrópico. 6
- Figura 7: Ilustração dos arranjos moleculares dentro das fases SmA (direção do vetor \hat{n} diretor das moléculas, paralelo a normal z das camadas) e SmC (\hat{n} diretor inclina-se de um ângulo θ em relação a z). 6
- Figura 8: 4,4''-Bis-noniloxi-[1,1';4',1'';4'',1''']quaterphenyl 2 exibindo mesofases SmA e SmC, além das transições cristal-cristal ($K1 \rightarrow K2 \rightarrow K3 \rightarrow K4$). (Temperaturas expressas em $^{\circ}\text{C}$). 7
- Figura 9: Estrutura molecular da primeira série de cristais líquidos discóticos descoberta: derivados do benzeno-hexa-n-alcenoato. 7
- Figura 10: Representações ilustrativas para a forma geral de cristais líquidos discóticos, onde $d \gg t$ 8
- Figura 11: Representação ilustrativa da mesofase N_D , onde as moléculas são alinhadas numa mesma direção, sem nenhum ordenamento adicional..... 8
- Figura 12: Representação ilustrativa da: (a) estrutura geral de mesofases colunares, onde as moléculas são alinhadas na mesma direção formando colunas; (b) representação da mesofase colunar retangular (Colr) e (c) representação da mesofase colunar hexagonal (Colh)..... 9
- Figura 13: Estrutura molecular e temperaturas de transições da mesofase de dois mesógenos discóticos: complexo de paládio (II) de um derivado do heterociclo 1,3,4-oxadiazol 3¹⁴ (metalomesógeno) e contendo 2 mesógenos discóticos trifenilenos conectados a um espaçador rígido de diacetileno 4¹⁵. 9

Figura 14: Exemplos de estruturas moleculares líquido-cristalinas com centro curvado: (a) banana, composto 5 derivado do resorcinol, (b) tipo tigela, representado pelo composto 6. .	10
Figura 15: Diferença entre um polímero ramificado (à esquerda) e um dendrímero (à direita).....	11
Figura 16: Efeito da densidade do número de mesógenos de uma estrutura básica supermolecular sobre a formação de várias mesofases.....	12
Figura 17: Exemplo de estrutura de monodendrom de 1 geração, derivado do ácido gálico, capaz de formar fases líquido-cristalinas por processo de automontagem.	12
Figura 18: Representação esquemática da automontagem hierárquica de monodendrons: planar em forma de cunha (topo, esquerda) e cônico (topo, direita) para dentro de mesofase colunar hexagonal (em baixo, esquerda) e cúbica (em baixo, direita) ²¹	13
Figura 19: Representação ilustrativa de automontagem e auto-organização seguida por polimerização, ou polimerização seguida por automontagem e auto-organização de monodendrons em forma de cunha contendo um grupo polimerizável na extremidade estreita (a) e na periferia alargada (b). A porção designada pela letra R representa elementos ativos iônicos, eletrônicos ou protônicos.	14
Figura 20: Representação ilustrativa do processo de associação de um cristal-líquido. São mostradas formas de associação de dendrimeros (auto-associação, co-associação e auto-organização) contendo grupos doadores (D) e aceptores (A) ligados um com o outro e com polímeros amorfos desordenados contendo grupos laterais D e A. Os diferentes sistemas formam cristais líquidos colunares hexagonais (Φ_h), centros colunares retangulares (Φ_{r-c}) e colunares retangulares simples (Φ_{r-s}), entre outros. a e b são dimensões laterais.....	15
Figura 21: Cristais líquido derivado do anel 1,3,4-oxadiazol: composto 2,5-diaril- 1,3,4-oxadiazol simétrico 10 com estrutura banana e suas temperaturas de transição.	16
Figura 22: Representação esquemática de um cristal líquido discótico 11, contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol, apresentando mesomorfismo colunar hexagonal, sintetizado em nosso laboratório. A) foto da fluorescência exibida pelo composto 11 em solução de CHCl ₃ sobre irradiação de luz UV (366nm).....	17
Figura 23: Espectro de RMN ¹ H do composto 6, em CDCl ₃ como solvente e TMS como padrão internode referência,	23
Figura 24: Ativação de ácido carboxílico para esterificação com um álcool, através do sistema de DCC/DMAP.....	25
Figura 25: Espectro de RMN ¹ H (400 MHz) do composto 7 em CDCl ₃ como solvente e TMS como padrão interno de referência.....	26
Figura 26: Espectro de RMN ¹ H (400 MHz) do composto 8 em CDCl ₃ como solvente e TMS como padrão internode referência.....	27

Figura 27: Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto 12 em CDCl_3 como solvente e TMS como padrão internode referência.....	29
Figura 28: Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto 13 em CDCl_3 como solvente e TMS como padrão internode referência.....	30
Figura 29: Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto 18 em CDCl_3 como solvente e TMS como padrão internode referência.....	32
Figura 30: Mecanismo de reação de formação de 2,5-diaril-1,3,4-oxadiazol. Rota de Huisgen.	33
Figura 31: Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto 25 em CDCl_3 como solvente e TMS como padrão internode referência.....	36
Figura 32: Espectros de absorção no UV dos compostos 17, 18, 19 e 25 em diclorometano.	37
Figura 33: Espectros de fluorescência normalizados dos compostos 17, 18, 19 e 25 em diclorometano; $\lambda_{\text{exc.}} = 320\text{nm}$ para todos os compostos	38
Figura 34: Fotografia da fluorescência exibida pelos compostos 17, 18, 19 e 25 em solução de CHCl_3 sob irradiação com luz UV (366nm).	39
Figura 35: Estrutura molecular do composto 22.	44
Figura 36: Micrografias das texturas das mesofases exibidas pelo composto 6: A) Col_h , Discótica, $T = 134,5^\circ\text{C}$, (20x). B) Cristal, temperatura ambiente, (10x).	45
Figura 37: Micrografias das texturas das mesofases exibidas pelo composto 7: A) Col_h , Discótica, $T = 78,5^\circ\text{C}$, (20x). B) Col_h , Discótica, $T = 78,5^\circ\text{C}$, (20x). C) Col_h , Discótica, $T = 78,5^\circ\text{C}$, (20x), D) Col_h , Discótica, $T = 78^\circ\text{C}$, (20x).	46
Figura 38: Micrografias da textura da mesofase exibida pelo composto 8: A) Col_h , Discótica, $T = 92,5^\circ\text{C}$, (10x).	46
Figura 39: Micrografia da textura da mesofase exibida pelo composto 17: A) Col_h , Discótica, $T = 47,8^\circ\text{C}$, (20x). B) Cristal, temperatura ambiente, (20x).....	47
Figura 40: Micrografias das texturas das mesofases exibidas pelo composto 18: A) Col_h , Discótica, $T = 34^\circ\text{C}$, (20x). B) Col_h , Discótica, $T = 34^\circ\text{C}$, (10x). C) Cristal, temperatura ambiente, (20x).	47
Figura 41: Micrografias das texturas das mesofases exibidas pelo composto 25: A) Col_h , Discótica, $T = 134,5^\circ\text{C}$, (20x). B) Col_h , Discótica, $T = 134,5^\circ\text{C}$, (50x).	48

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Rota sintética para o éster 3,4,5-tris[4-(dodecil-1-oxi)benziloxi] benzoato de etila e o ácido correspondente 6.....	21
Esquema 2: Síntese dos compostos alvo 7 e 8.....	24
Esquema 3: Síntese do ácido 3,4,5-tris-dodeciloxi- benzóico.....	27
Esquema 4: Síntese do ácido 4(3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoiloxi)benzóico.....	28
Esquema 5: Síntese da molécula alvo 13.....	29
Esquema 6: Rota sintética dos compostos alvo, contendo o heterociclo 1,3,4 oxadiazol, 17, 18 e 19.....	31
Esquema 7: Síntese do intermediário chave para a síntese do dendrímero luminescente com estrutura discótica 23.....	34
Esquema 8: Síntese do 1-(bromometil) 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzeno 24.....	35
Esquema 9: Síntese do 1,3,5-tris-{5-[4-(3,4-deciloxi)benziloxi)-1,3,4-oxadiazol-2-il]} benzeno (25).....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Temperaturas de transição (medidas através de MOLP e DSC), temperaturas de decomposição (medida através de TGA) e valores das entalpias de transição dos compostos finais com estrutura Phasmidica. As temperaturas de transição são apresentadas em graus Celsius e as entalpias em kJ.mol^{-1} 39

Tabela 2: Temperaturas de transição (medidas através de MOLP e DSC), temperaturas de decomposição (medida através de TGA) e valores das entalpias de transição dos compostos finais luminescentes. As temperaturas de transição são apresentadas em graus Celsius e as entalpias em kJ.mol^{-1} 42

LISTA DE ABREVIATURAS

Abs. – Absorbância
Alq₃ – Triquinolinato de alumínio
Aq. – Aquecimento
CLT – Cristais líquidos termotrópicos
Col_h – Fase discótica hexagonal colunar
Col_r – Fase discótica rectangular colunar
Cr – Cristal
DCC – 1,3-diciclohexilcarbodiimida
Dec. – Decomposição
DHU diciclohexilurea
DMAP – 4-dimetilaminopiridina
DMF – Dimetilformamida
DPTS – Dipropiltrisulfeto
DSC – Differential Scanning Calorimeter – Calorimetria diferencial de varredura
Em. – Emissão
Exc. – Excitação
Fluor. – Fluorescência
I – Líquido isotrópico
IV – Infravermelho
LiAlH₄ – Hidreto de Alumínio e Lítio
MOLP – Microscopia óptica de luz polarizada
N – Fase nemática
NaBH₄ – Borohidreto de sódio
OLEDs – Organic Light Emitting Diodes – Diodos Orgânicos Emissores de Luz
PBD – 2-bifenil-5-(4-terc-butilfenil)-1,3,4-oxadiazol
P.e. – ponto de ebulição
P.f. – ponto de fusão
Resf. – Resfriamento
RMN – Ressonância magnética nuclear
TBAB – Brometo de Tetrabutilamônio
TEA – Trietilamina

TGA – Análise termogravimétrica

THF – Tetrahidrofurano

TMS – Tetrametilsilano

UV – Ultra-violeta

RESUMO

Nesta dissertação, são descritas a síntese e as propriedades térmicas de duas séries de compostos com estrutura discótica, contendo derivados do ácido gálico em sua estrutura. A primeira série apresenta estrutura phasmídica (Phasma = Bicho-Pau), possuindo uma parte central rígida e cadeias laterais em forma de braços. A segunda série é formada por compostos luminescentes que contem o heterociclo 1,3,4-oxadiazol, apresentando emissão no azul. Esta série apresenta também um composto com tripla simetria (**25**), o qual é de grande interesse devido a sua capacidade de se auto-associar em estruturas hexagonais e se auto-organizar em colunas.

Ambas as classes apresentaram compostos com propriedades líquido cristalinas e organização discótica colunar.

Todos os intermediários e compostos finais foram devidamente caracterizados por IV, RMN e ponto de fusão. As propriedades térmicas dos compostos finais foram determinadas por microscopia óptica de luz polarizada, DSC e TGA. As propriedades fotofísicas dos compostos finais foram determinadas através dos espectros de UV e fluorescência.

Palavras-Chaves: Ácido gálico, cristais líquidos discóticos, heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

Abstract

This work describes the synthesis and thermal properties of two series of organic compounds with discotic structure, containing gallic acid derivatives in its structure. The first series presents phasmidic structure (Phasma = Bicho-Pau), which has a rigid central part and side chains with arm shape. The second series is formed by compounds containing the luminescent heterocycle 1,3,4-oxadiazol, with blue emission. This series also presents a compound with triple symmetry (25), which is of great interest due to its ability to self-associate in hexagonal structures and self-organize into columns.

Both classes presented compounds with liquid crystalline properties and discotic columnar organization.

All intermediates and the final compounds were properly characterized by IR, NMR and melting point. The thermal properties of the final compounds were also determined by optical microscopy, polarized light, DSC and TGA. The photophysical properties of final compounds were analyzed by UV and fluorescence spectroscopy.

Key words: gallic acid, discotic liquid crystals, heterocycle 1,3,4-oxadiazol.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, são escassas as atividades científicas que podem se equiparar à síntese orgânica em termos de centralidade e objetivo, podendo esta ser comparada ao mesmo tempo com a arte e a ciência. Esse reino praticamente ilimitado de produtos químicos, no qual a capacidade de produzir continuamente novos materiais – iguais ou diferentes daqueles que encontramos todos os dias, como alimentos, perfumes, combustíveis e outros materiais de alto valor agregado e de alta tecnologia – permanece relativamente intocado. Além disso, seu tamanho e forma dependem somente da disponibilidade, imaginação e criatividade dos químicos sintéticos^{1,2}.

Devido ao grande avanço na tecnologia de informação ocorrido nos últimos anos, novos materiais que possam ser usados na fabricação de *displays* têm sido bastante estudados. Dentre esses materiais, destacam-se os cristais líquidos, os quais vêm sendo ressaltados em função do desenvolvimento da tecnologia de mostradores de Cristal Líquido (*Liquid Crystal Displays*, LCDs) em monitores, televisores, celulares, relógios etc³. Os Cristais Líquidos abrangem diferentes estados separados da matéria e englobam não somente a química, mas também as áreas de biologia, física e engenharia. Nesse sentido, enfatiza-se a interdisciplinaridade em suas aplicações⁴.

1.1. O QUE É UM CRISTAL LÍQUIDO?

Os primeiros relatos sobre materiais líquido-cristalinos foram apresentados em 1888, quando Friedrich Reinitzer relatou que ao aquecer cristais de benzoato de colesterila, a substância fundia para um líquido turvo a 145,5 °C e se tornava um líquido translúcido a 178,5 °C. O mesmo era observado no resfriamento. Após discussões com o físico alemão O. Lehmann⁵, os pesquisadores identificaram uma nova fase da matéria: *fase líquido-cristalina* ou *mesofase*.

Um cristal líquido é definido como sendo um fluído intermediário entre a fase sólida cristalina, ordenada tridimensionalmente, e a fase líquida isotrópica desordenada. Em um sólido cristalino as unidades da fase (íons, moléculas, por exemplo) estão em um arranjo ordenado em três dimensões, ou seja, possuem uma orientação e uma

posição dentro de uma célula unitária de longo alcance. Em um líquido isotrópico as unidades perdem tal arranjo e se encontram aleatoriamente dispersas no espaço. Nesta fase as propriedades ópticas, elétricas, magnéticas são invariáveis.

Para um cristal líquido a ordem posicional é parcial ou totalmente perdida, porém a ordem orientacional é mantida. Devido a tal arranjo, os cristais líquidos apresentam propriedades físicas típicas do estado sólido cristalino e propriedades mecânicas semelhantes as do estado líquido, o que caracteriza sua fluidez (Figura 1).

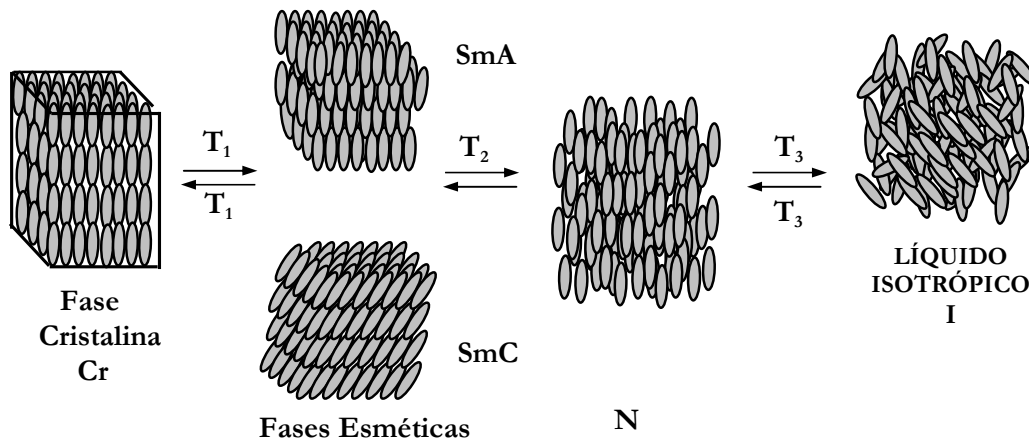
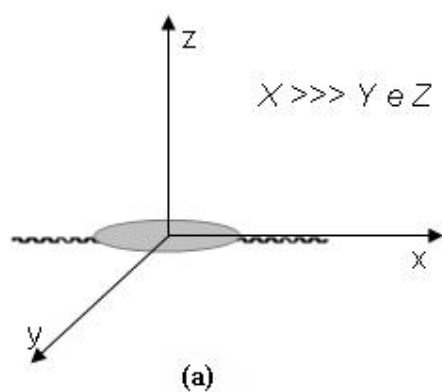


Figura 1: Esquema do arranjo molecular durante as transições entre as fases cristal, cristal líquido e líquido isotrópico. Fusão da fase cristalina para as mesofases nas temperaturas T_1 e T_2 e entrada para o líquido isotrópico na temperatura T_3 .

Os cristais líquidos são também caracterizados devido a sua elevada anisometria geométrica, sendo que um dos eixos moleculares será mais alongado ou mais encurtado do que os outros dois (Figura 2). Em função disso, apresentam numa determinada faixa de temperatura, um grau de ordem intermediário ao do estado sólido cristalino e do líquido isotrópico, possuindo a fluidez de um líquido e a anisotropia óptica de um sólido.

CRISTAIS LÍQUIDOS



CRISTAIS LÍQUIDOS

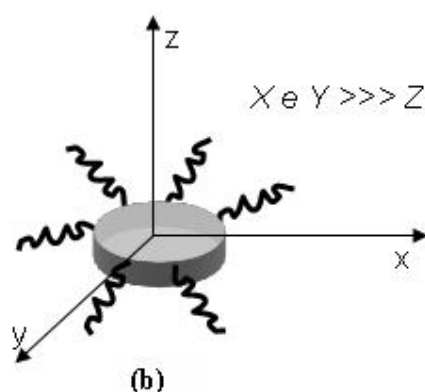


Figura 2: Representação esquemática da anisometria dos dois grupos de cristais líquidos termotrópicos convencionais (a) forma de bastão característica dos Cristais Líquidos Termotrópicos calamíticos (b) forma semelhante a um disco dos Cristais Líquidos Termotrópicos discóticos.

1.2. CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Os cristais líquidos dividem-se em duas grandes categorias: *cristais líquidos liotrópicos* e *cristais líquidos termotrópicos*. Os cristais líquidos liotrópicos são formados por moléculas anfifílicas (surfactantes), as quais apresentam duas regiões distintas: uma parte polar (hidrofílica, iônica) também chamada de cabeça e uma parte apolar (hidrofóbica, hidrocarboneto) conhecida por cadeia. A parte polar é solúvel em água e a parte da cadeia, apolar, se auto-associa em uma unidade geradora da mesofase, a micela. (Figura 3). Nos cristais líquidos liotrópicos, a fase líquido-cristalina é dependente da concentração do solvente e da temperatura.

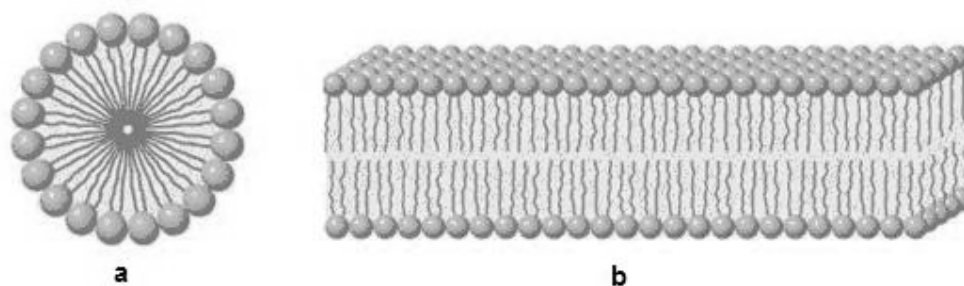


Figura 3: Representação do comportamento micelar: a) micela formada pela interação de moléculas anfifílicas em água; b) tipo de comportamento micelar, bicamada, observado na membrana celular.

Já os cristais líquidos termotrópicos (CLTs), classe de materiais estudadas nesta dissertação, são designados assim em função de seu comportamento mesomórfico ser induzido através da variação de temperatura. A presença da mesofase pode ser observada quando se funde um sólido cristalino ou mesmo quando se resfria um líquido isotrópico, na ausência de solvente. Os CLTs são formados por moléculas com forte anisometria geométrica, sendo a unidade geradora do *mesomorfismo* (perfil líquido-cristalino) a própria molécula. Tais compostos são classificados de acordo com a forma geométrica da estrutura molecular, em dois grandes grupos: *calamíticos e discóticos*.

1.2.1 Cristais líquidos termotrópicos calamíticos

Os cristais líquidos termotrópicos calamíticos, são formados por moléculas alongadas em forma de bastão, responsável pela anisometria de forma. Uma representação ilustrativa que pode ser usada para descrever a estrutura de uma molécula de cristal líquido calamítico é apresentada na Figura 4⁶.

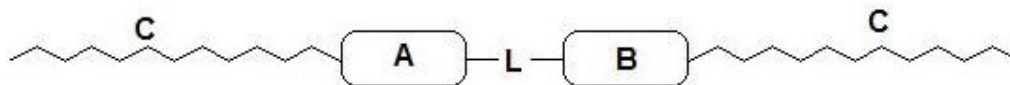


Figura 4: Representação ilustrativa da estrutura de uma molécula de um cristal líquido calamítico.

As moléculas em geral são constituídas de uma parte central rígida, comumente descrita como um sistema de anéis (aromáticos ou heteroaromáticos ou até mesmo cíclicos saturados). Estes anéis podem ser ligados entre si através de grupos conectores (L), como $N=C$, $N=N$, COO , COS , $C=C$, $C\equiv C$, os quais podem aumentar o comprimento e a flexibilidade da molécula, preservando uma forma linear apropriada para a formação da mesofase. Ainda, L pode ser um metal complexado aos centros A e B, levando assim a um metalomesógeno⁷. As unidades terminais (C) são geralmente combinações de cadeias alifáticas (alquil- alquil; alcóxi- alcóxi; alcóxi- alquil) longas diretamente ligadas ao anel, ou uma delas trocada por um grupo polar compacto tal como: NO_2 , CN , Br , F . Cristais líquidos calamíticos podem exibir comumente dois tipos de mesofases: nemática e esmétricas⁸.

A *fase nemática* (N) é a mais próxima do estado líquido isotrópico, sendo a mesofase com menor nível de ordem molecular, composta por moléculas com fracas interações laterais, tendo apenas ordem orientacional: o eixo molecular mais longo aponta numa média em uma direção preferencial ao vetor n (o diretor) (Figura 5). O exemplo mais clássico de um cristal líquido exibindo esta mesofase é o 4-pentil-4'-cianobifenil (5CB) 1 (Figura 6).

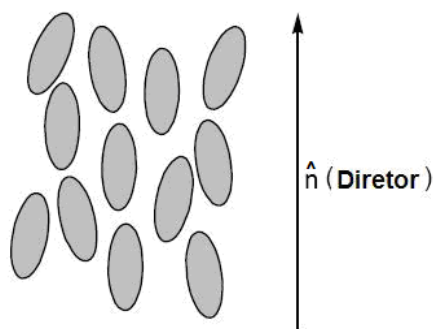


Figura 5: Representação ilustrativa de uma fase nemática (N), onde as moléculas estão orientadas segundo uma direção dada pelo vetor \hat{n} .

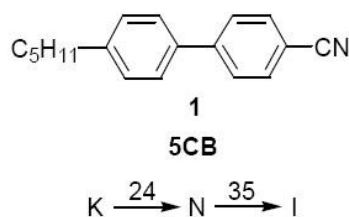


Figura 6: Estrutura molecular do composto 4-pentil-4'-cianobifenil (5CB) **1**. (Temperaturas expressas em °C). K = cristal; N = nemático e I = isotrópico.

Na *fase esmética* (Sm), as moléculas possuem além de ordem orientacional, uma ordem posicional de curto alcance, de tal forma que as moléculas se organizam em camadas⁹. Além disso, possuem interações laterais mais fortes e maior viscosidade, se comparadas com a mesofase nemática. A fase esmética pode apresentar um variado polimorfismo esmético designado por letras (SmA, SmB, SmC... SmK), de acordo com a orientação da direção preferencial das moléculas (\hat{n} *diretor*) em relação à normal da camada (z) e à organização dos centros das moléculas dentro da camada. As mais comumente observadas são a SmA e SmC (Figura 7). Na fase SmA os longos eixos moleculares são orientados paralelamente a normal das camadas z ; na SmC, o \hat{n} *diretor* é inclinado em um ângulo θ a normal z .

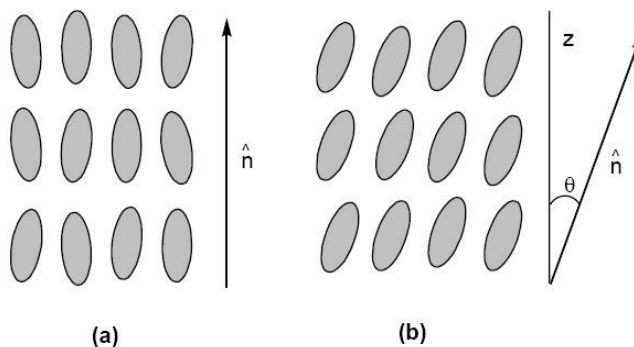


Figura 7: Ilustração dos arranjos moleculares dentro das fases SmA (direção do vetor \hat{n} diretor das moléculas, paralelo a normal z das camadas) e SmC (\hat{n} diretor inclina-se de um ângulo θ em relação a z).

Um exemplo de estrutura molecular que apresenta um polimorfismo esmético é mostrado na Figura 8, bem como suas temperaturas de transição¹⁰.

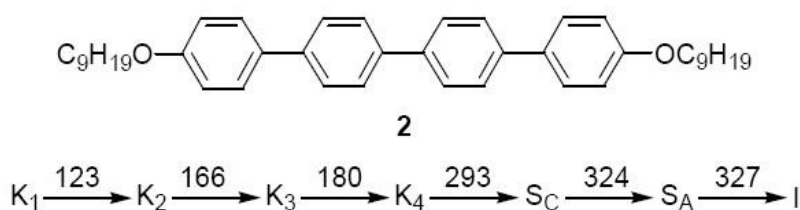


Figura 8: 4,4'''-Bis-noniloxi-[1,1';4',1'';4'',1''']quaterfenil 2 exibindo mesofases SmA e SmC, além das transições cristal-cristal (K₁→K₂→K₃→K₄). (Temperaturas expressas em °C).

1.2.2 Cristais líquidos discóticos

Uma outra classe de cristais líquidos termotrópicos, baseados em estruturas moleculares discóticas (em forma de disco) foi descoberta em 1977. As primeiras séries de compostos desta nova classe pertenciam a derivados do benzeno e trifenileno hexasubstituídos, sintetizados pelo grupo de S. Chandrasekhar¹¹ (Figura 9).

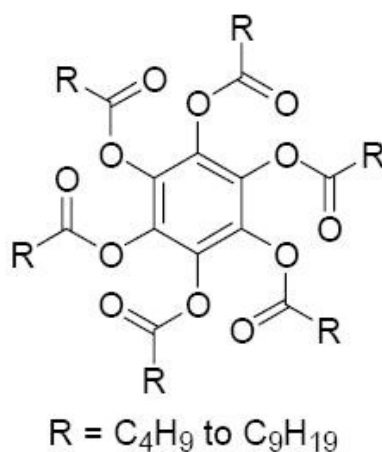


Figura 9: Estrutura molecular da primeira série de cristais líquidos discóticos descoberta: derivados do benzeno-hexa-n-alcanoato.

A estrutura geral de um cristal líquido discótico compreende um centro rígido planar (geralmente aromático) rodeado por uma periferia flexível, representada em grande parte por cadeias alifáticas ligadas ao centro (Figura 10).

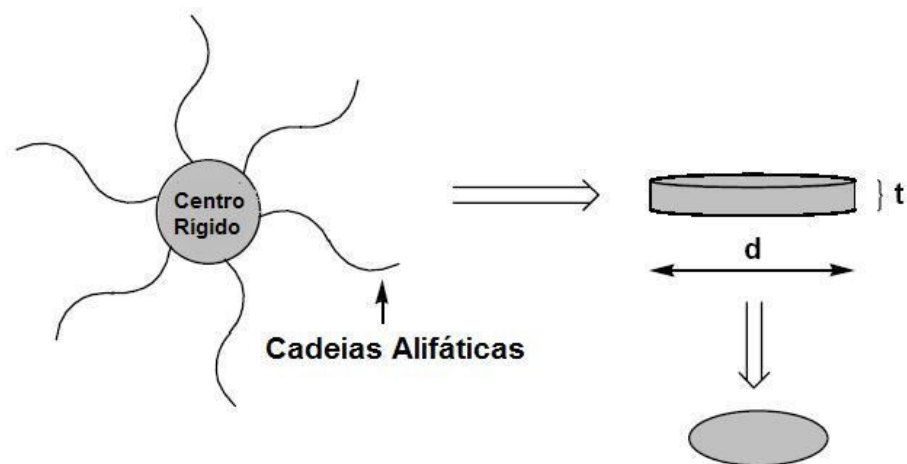


Figura 10: Representações ilustrativas para a forma geral de cristais líquidos discóticos, onde $d \gg t$.

Os cristais líquidos discóticos, assim como os calamíticos, podem mostrar diversos tipos de mesofases, com grau variado de organização. Os dois principais tipos de mesofases de cristais líquidos discóticos são: *nemática discótica* (N_D), e a *colunar* (Col).

A mesofase *nemática discótica* (N_D) é a menos ordenada, onde as moléculas têm apenas ordem orientacional com moléculas alinhadas em média com o eixo \hat{n} diretor (Figura 11);

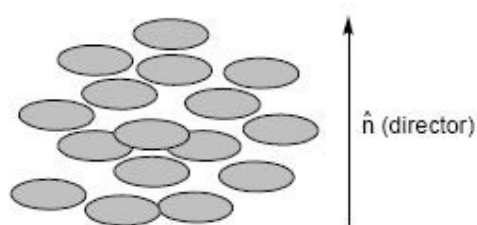


Figura 11: Representação ilustrativa da mesofase N_D , onde as moléculas são alinhadas numa mesma direção, sem nenhum ordenamento adicional.

A mesofase *colunar* (Col) é mais ordenada. Os núcleos em forma de disco, com ordenamento orientacional e posicional, tendem a formar colunas (Figura 12).

Dependendo do arranjo destas colunas dentro de vértices têm-se a mesofase *colunar retangular* (Col_r) e a *colunar hexagonal* (Col_h).

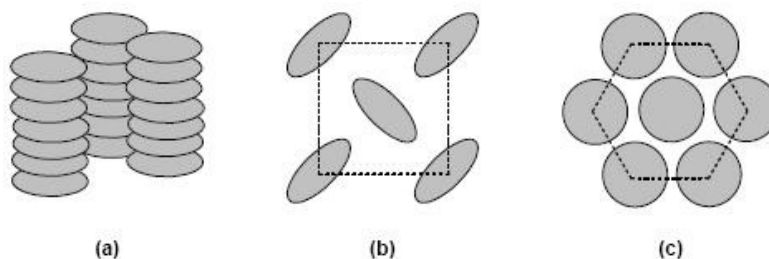


Figura 12: Representação ilustrativa da: **(a)** estrutura geral de mesofases colunares, onde as moléculas são alinhadas na mesma direção formando colunas; **(b)** representação da mesofase colunar retangular (Col_r) e **(c)** representação da mesofase colunar hexagonal (Col_h).

Cristais líquidos discóticos têm atraído muito interesse devido as suas notáveis propriedades eletroópticas, após terem sido relatados como excelentes fotocondutores com elevada mobilidade de elétrons na ordem de $0,1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, maior do que qualquer outro material orgânico¹². Hoje há um vasto número de cristais líquidos discóticos sintetizados¹³, com os mais variados centros (exemplos, Figura 13).

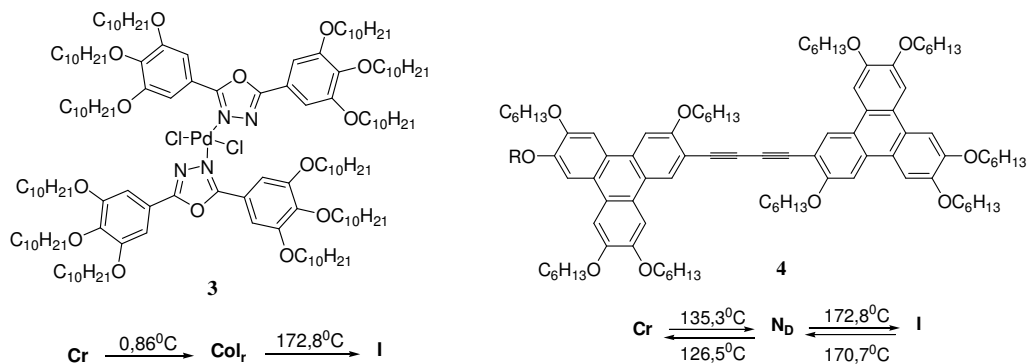


Figura 13: Estrutura molecular e temperaturas de transições da mesofase de dois mesógenos discóticos: complexo de paládio (II) de um derivado do heterociclo 1,3,4-oxadiazol **3**¹⁴ (metalomesógeno) e contendo 2 mesógenos discóticos trifênílenos conectados a um espaçador rígido de diacetileno **4**¹⁵.

1.3 NOVAS CLASSES DE CRISTAIS LÍQUIDOS

Recentemente ressurgiu o interesse no planejamento molecular, síntese e caracterização de cristais líquidos não-convencionais⁴, ou seja, de uma nova classe de cristais líquidos na qual a forma anisométrica é distorcida dos bastões clássicos ou discos. Oligômeros, moléculas com centro curvado e dendrímeros são exemplos desta nova classe¹⁶. (Figura 14)

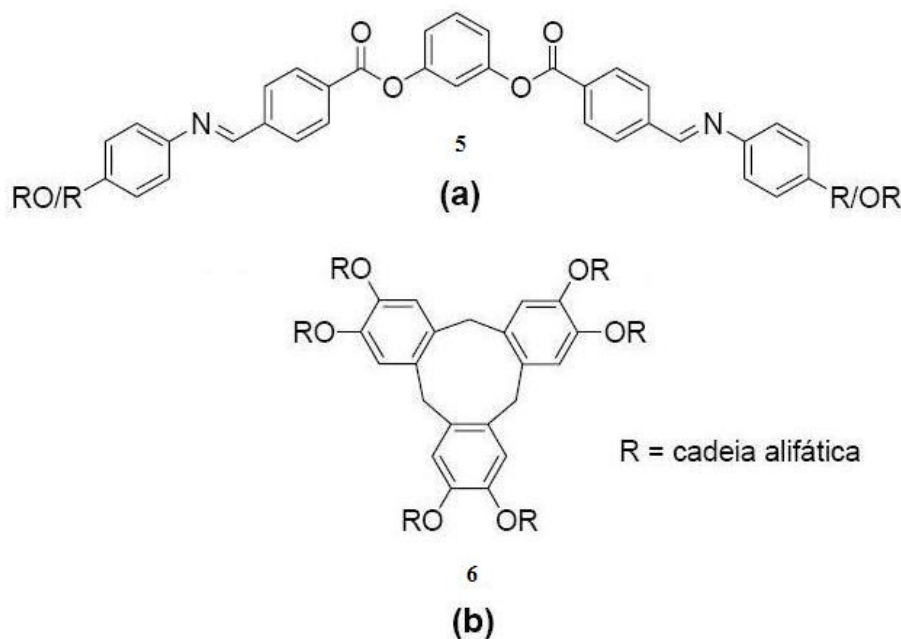


Figura 14: Exemplos de estruturas moleculares líquido-cristalinas com centro curvado: (a) banana, composto **5** derivado do resorcinol, (b) tipo tigela, representado pelo composto **6**.

1.4 DENDRÍMEROS LÍQUIDO-CRISTALINOS

Dendrímeros são moléculas super-ramificadas e quimicamente bem-definidas, as quais são construídas em uma sábia-geração que parte de uma molécula central considerada como núcleo iniciador¹⁷. Os dendrímeros diferenciam-se dos polímeros altamente ramificados, devido as suas macromoléculas possuírem ramificações altamente regulares e bastante simétricas, enquanto que nos polímeros altamente

ramificados a arquitetura é irregular (Figura 15). A perfeição estrutural dos dendrímeros leva a um número exato de camadas concêntricas de pontos ramificados, ou gerações¹⁸.

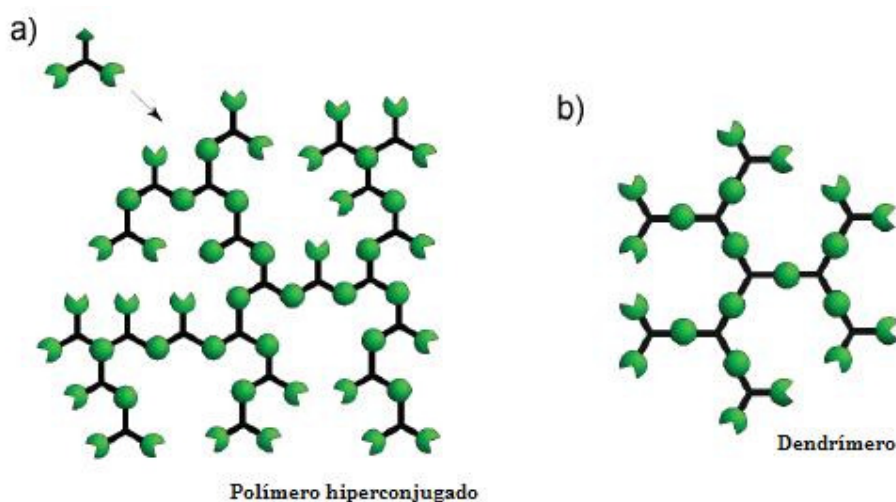


Figura 15: Diferença entre um polímero ramificado (à esquerda) e um dendrímero (à direita).

O tipo de mesofase formada depende da densidade do empacotamento das diversas unidades mesogênicas na superfície do dendrímero (Figura 23)^{19,20}. Aumentando-se as ramificações, isto é, o número de gerações do dendrímero, há um aumento na densidade do empacotamento das unidades mesogênicas; levando de mesofases lamelares, de automontagem tipo bastão, até a mesofases cúbicas com automontagem de moléculas esféricas nos vértices de um cubo.

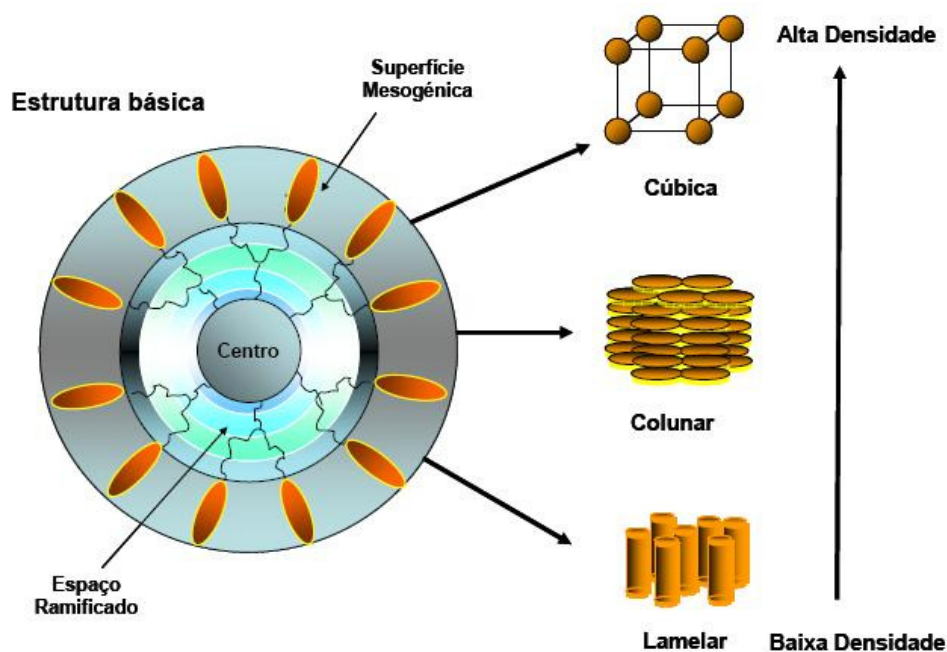


Figura 16: Efeito da densidade do número de mesógenos de uma estrutura básica supermolecular sobre a formação de várias mesofases.

Dendrímeros líquido-cristalinos que não possuem grupos mesogênicos, os quais vêm sendo estudados por Percec e col.²¹, são capazes de formar fases líquido-cristalinas por processos de automontagem e auto-organização. Fazem parte dessa classe, monodendrons de 1,2,3 até 4 gerações de derivados do ácido gálico, ácido 3,5-; e também 3,4-dihidroxibenzóico obtidos por sucessivas alquilações convergentes (Figura 17).

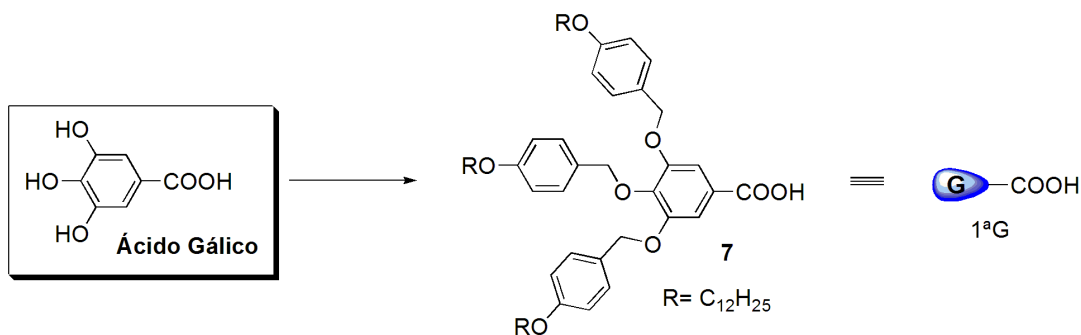


Figura 17: Exemplo de estrutura de monodendrom de 1 geração, derivado do ácido gálico, capaz de formar fases líquido-cristalinas por processo de automontagem.

As unidades de monodendrons apresentadas na Figura 17, conhecidas como blocos de construção, são relativamente pequenas, possuem forma de cunha (baixa geração) ou de cone (alta geração), sofrem automontagem e são governadas por uma variedade de interações (ex.: separação de microfase, interações de van der Waals etc.), formando discos ou esferas, os quais espontaneamente sofrem auto-organização para dentro de uma formação hexagonal colunar (Col_h) ou cúbica (Cub) (Figura 18).

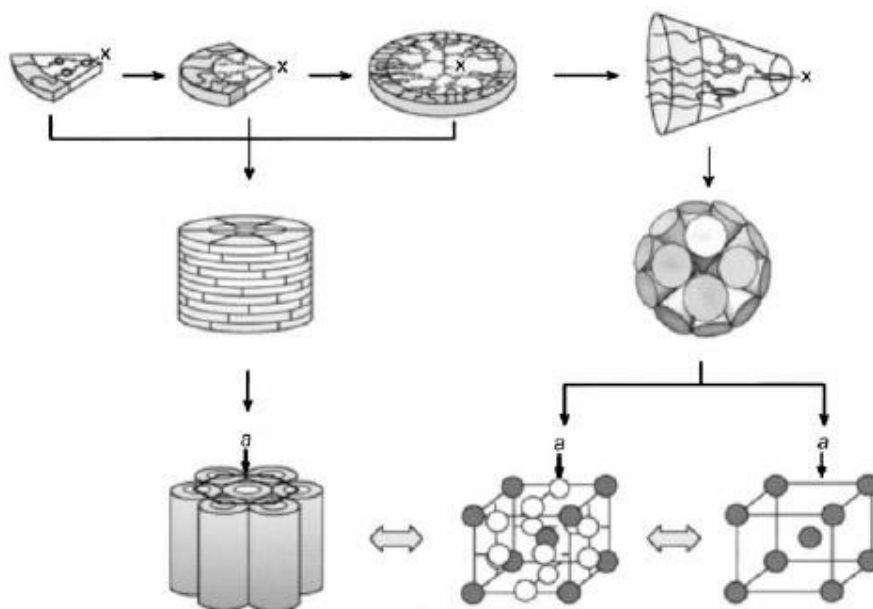


Figura 18: Representação esquemática da automontagem hierárquica de monodendrons: planar em forma de cunha (topo, esquerda) e cônico (topo, direita) para dentro de mesofase colunar hexagonal (em baixo, esquerda) e cúbica (em baixo, direita)²¹.

Percec e col.²² têm também realizado estudos relacionados à substituição da barreira de bicamada lipídica, por um material de barreira alternativo, que tenha uma combinação requerida de ordem e de fluidez pelo menos durante certos estágios de auto-associação e auto-organização. Nesses estudos, os autores obtiveram polímeros que auto-associaram em vértices colunares bidimensionais, formando uma matriz parafínica nano-estruturada contendo canais íon-ativos arranjados dentro destas colunas (Figura 19). A polimerização tem sido uma ferramenta importante, dentro de cristais líquidos funcionais, para prover materiais com alta processabilidade e integridade mecânica.

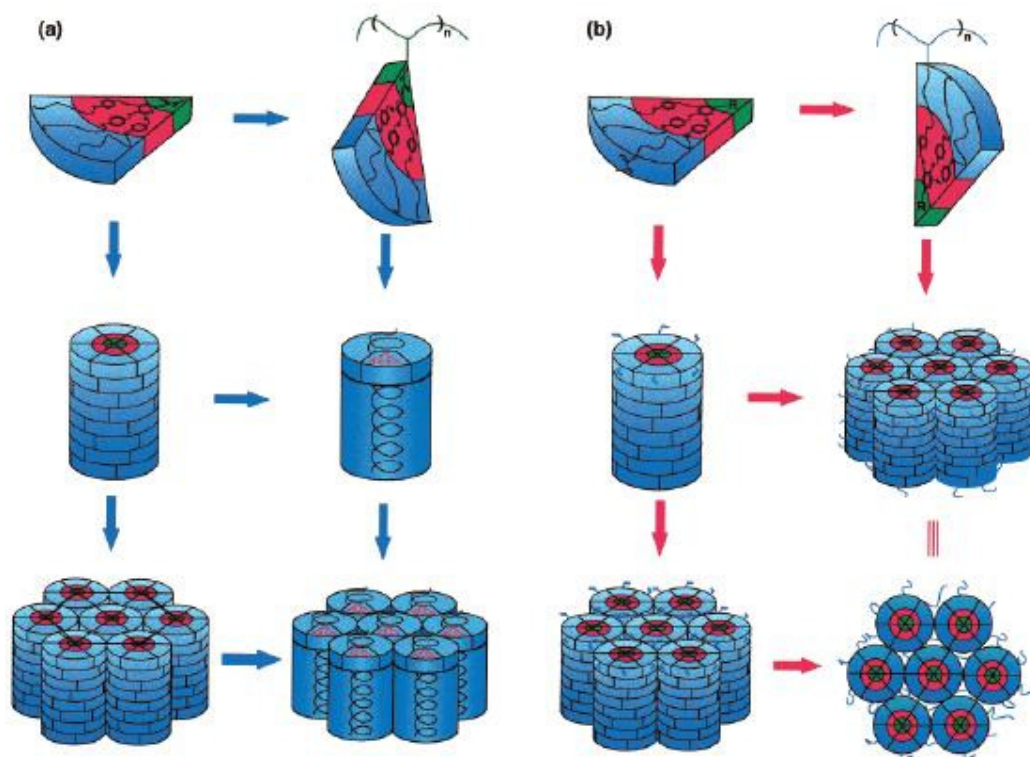


Figura 19: Representação ilustrativa de automontagem e auto-organização seguida por polimerização, ou polimerização seguida por automontagem e auto-organização de monodendrons em forma de cunha contendo um grupo polimerizável na extremidade estreita **(a)** e na periferia alargada **(b)**. A porção designada pela letra R representa elementos ativos iônicos, eletrônicos ou protônicos.

A introdução na parte central dos monodendrons, de unidades doadoras (D) e/ouceptoras (A) de elétrons, que formam empacotamento do tipo π -stacking e polímeros amorfos, possibilitando dessa forma estudar a mobilidade de transportadores de carga dentro das colunas (Figura 20), é outra área de interesse de Percec e colaboradores²³. Esses materiais auto-associaram, de forma que o polímero foi incorporado no centro das colunas através de interações doadora-aceptoras (Exemplo: EDA, formado por co-associação de uma unidade doadora e uma aceptora incorporado em um complexo doador-aceptor de elétrons (EDA) no centro da coluna), incrementando a mobilidade de carga, tornando-se materiais interessantes dentro de cristais líquidos funcionais, com aplicações em nanofios.

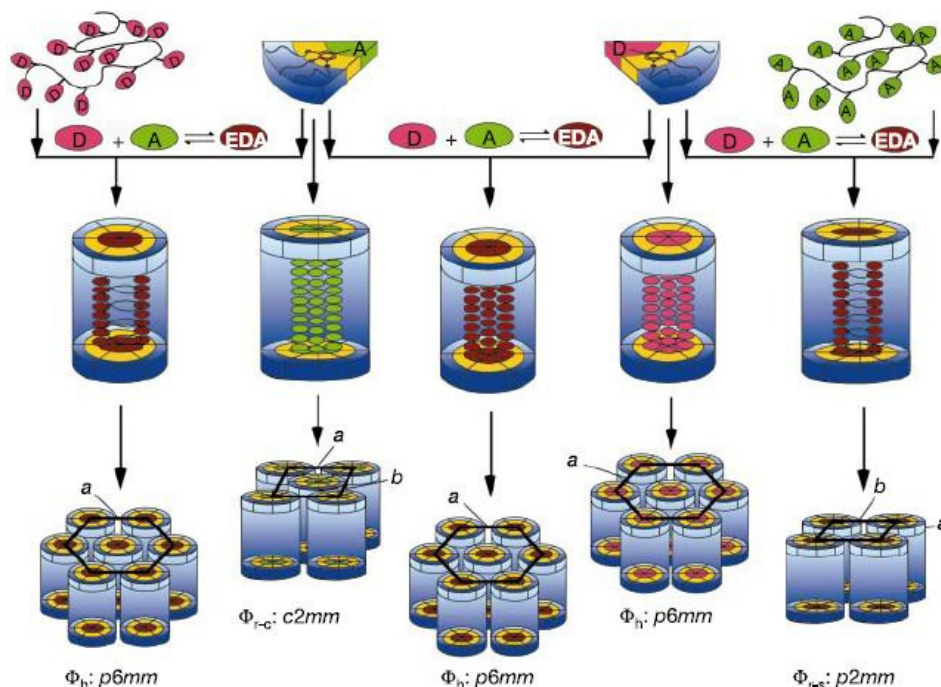


Figura 20: Representação ilustrativa do processo de associação de um cristal-líquido. São mostradas formas de associação de dendrímeros (auto-associação, co-associação e auto-organização) contendo grupos doadores (D) e aceptores (A) ligados um com o outro e com polímeros amorfos desordenados contendo grupos laterais D e A. Os diferentes sistemas formam cristais líquidos colunares hexagonais (Φ_h), centros colunares retangulares (Φ_{r-c}) e colunares retangulares simples (Φ_{r-s}), entre outros. **a** e **b** são dimensões laterais.

Outra área de grande interesse em cristais líquidos funcionais é a que une mesofase com luminescência, além de propriedades intrínsecas de auto-organização. A luminescência é a propriedade de um material de emitir fótons devido à excitação eletrônica. Dependendo da origem de excitação, ela pode ser caracterizada em duas categorias mais comuns: *fotoluminescência* (irradiação do material por fótons) e *eletroluminescência* (ocorre pela passagem de corrente elétrica pelo material não incandescente (sem liberação de calor)). A luminescência de materiais orgânicos é essencialmente devido às transições eletrônicas entre os orbitais π - π^* ²⁴. Esta combinação, mesofase com luminescência, leva a mesógenos luminescentes²⁵, que em seu estado puro formam estruturas supramoleculares auto-associadas com elevada mobilidade de carga para aplicações em dispositivos eletroluminescentes (os assim chamados *Organic Light Emitting Diodes, OLEDs*²⁶).

Cristais líquidos contendo unidades de heterociclos são bastante interessantes em sistemas funcionais, onde a polaridade, geometria e outras propriedades da molécula podem ser variadas pela introdução de heteroátomos²⁷⁻²⁹. A síntese de materiais com as propriedades citadas acima, é possível devido à inclusão anéis heteroaromáticos tais como oxadiazol, triazol etc³⁰.

O heterociclo 1,3,4-oxadiazol é o mais empregado em materiais transportadores de elétrons, devido a sua elevada estabilidade térmica e hidrolítica, resistência à degradação oxidativa, sua capacidade de retirar elétrons e forte luminescência azul³¹. Além dos dipolos laterais dos átomos de nitrogênio e oxigênio, este heterociclo pode prover: i) a curvatura do centro rígido em um cristal líquido, sendo empregado então na síntese de cristais líquidos curvados, e ii) luminescência.



Figura 21: Cristais líquido derivado do anel 1,3,4-oxadiazol: composto 2,5-diaril- 1,3,4-oxadiazol simétrico **10** com estrutura banana e suas temperaturas de transição.

O forte dipolo lateral do anel oxadiazol leva à possibilidade de fases colunares hexagonais, quando usados no centro rígido de moléculas discóticas. Devido a uma ótima sobreposição dos orbitais dentro do empacotamento colunar, estes materiais comportam-se como nanofios, transportando elétrons na parte central heteroaromática (na ordem de 10^{-3} a $10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)³² e rodeados por uma parte isolante (cadeias longas alifáticas). A Figura 22 apresenta um composto, o qual faz parte dessa dissertação, bastante interessante por apresentar luminescência e mesomorfismo colunar.

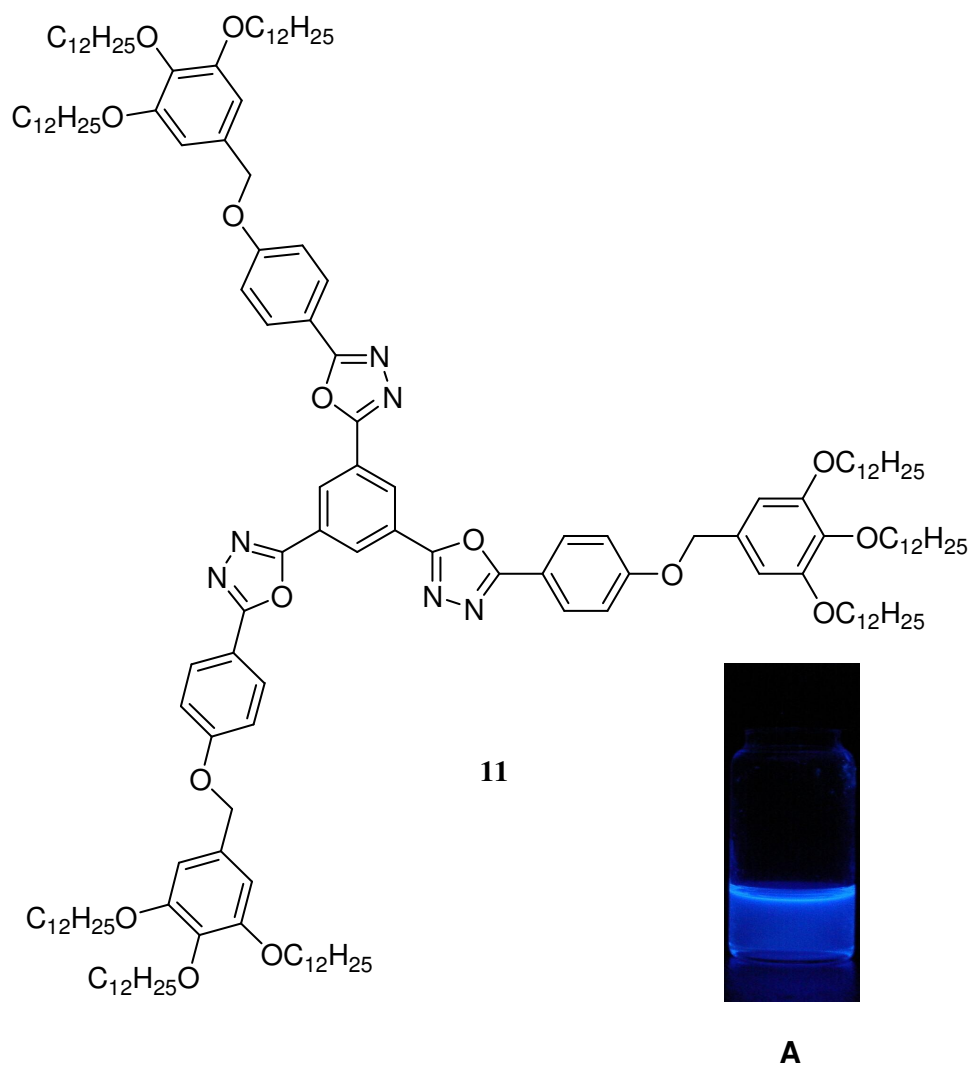


Figura 22: Representação estrutural de um cristal líquido discótico **11**, contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol, apresentando mesomorfismo colunar hexagonal, sintetizado em nosso laboratório. **A)** foto da fluorescência exibida pelo composto **11** em solução de CHCl_3 sobre irradiação de luz UV (366nm).

A síntese e planejamento de compostos com propriedades líquido cristalinas são de grande importância devido a suas inúmeras aplicações em diversas áreas, incluindo a tecnológica, com a utilização em mostradores de informação (displays), sendo essa a mais conhecida e a responsável pela disseminação dos cristais líquidos.

2. OBJETIVOS

1. Síntese de duas novas séries de compostos com propriedades líquido cristalinas, contendo derivados do ácido gálico em sua estrutura:

- *Primeira série:* compostos com estrutura phasmidica (Bicho-Pau).

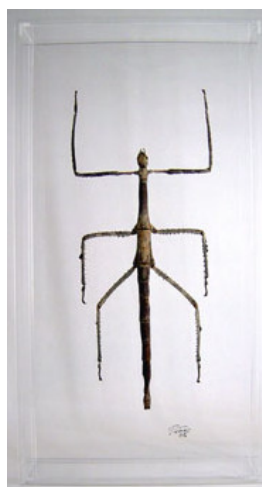
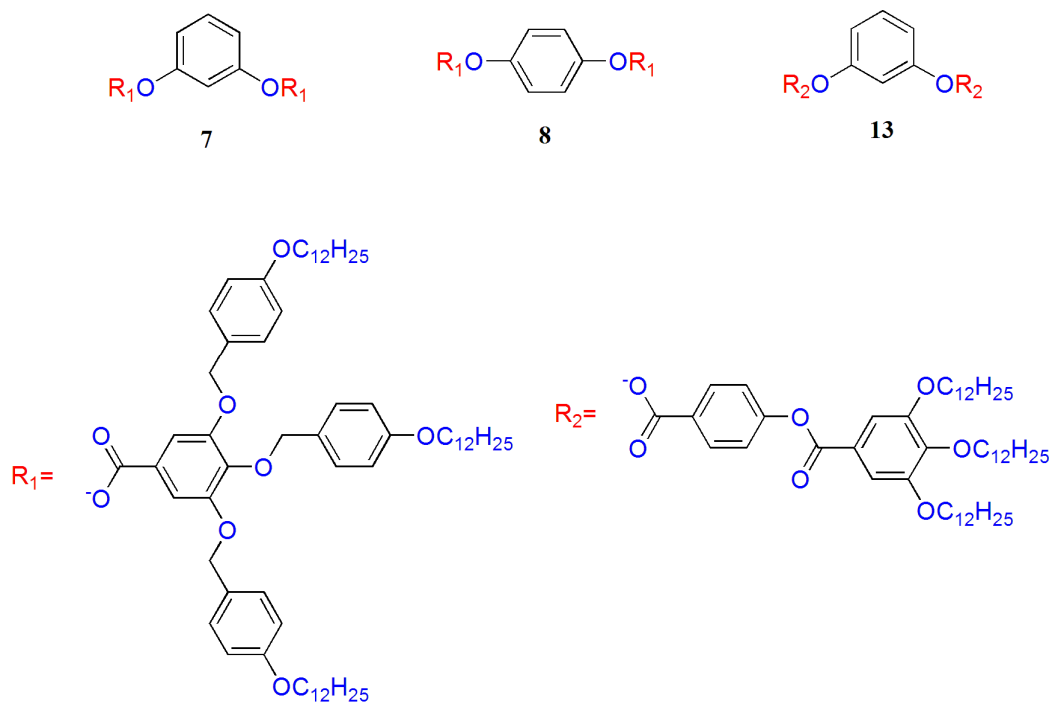
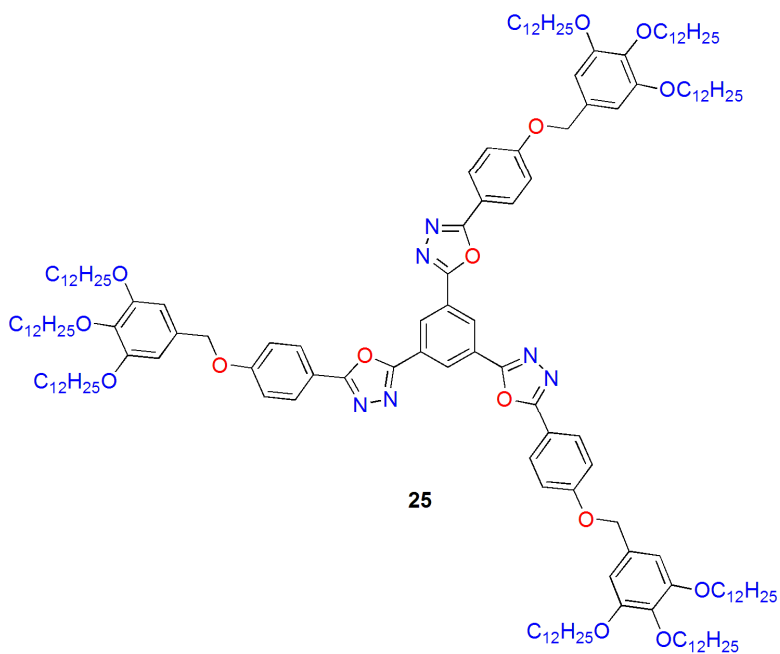
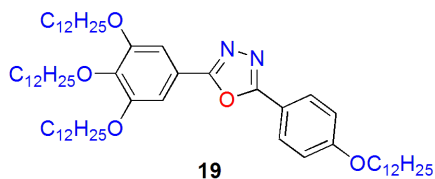
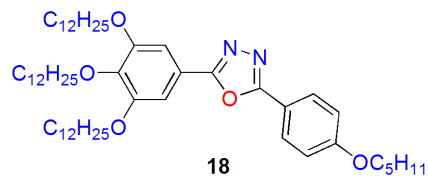
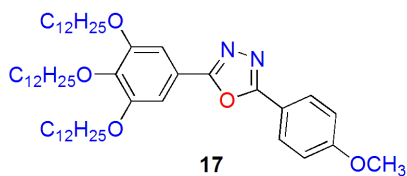


Foto representativa do inseto Bicho-Pau, exemplificando a estrutura phasmidica dos compostos 7,8 e 13.

- *Segunda série:* compostos luminescentes com estrutura hemiphasmídica, contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol.



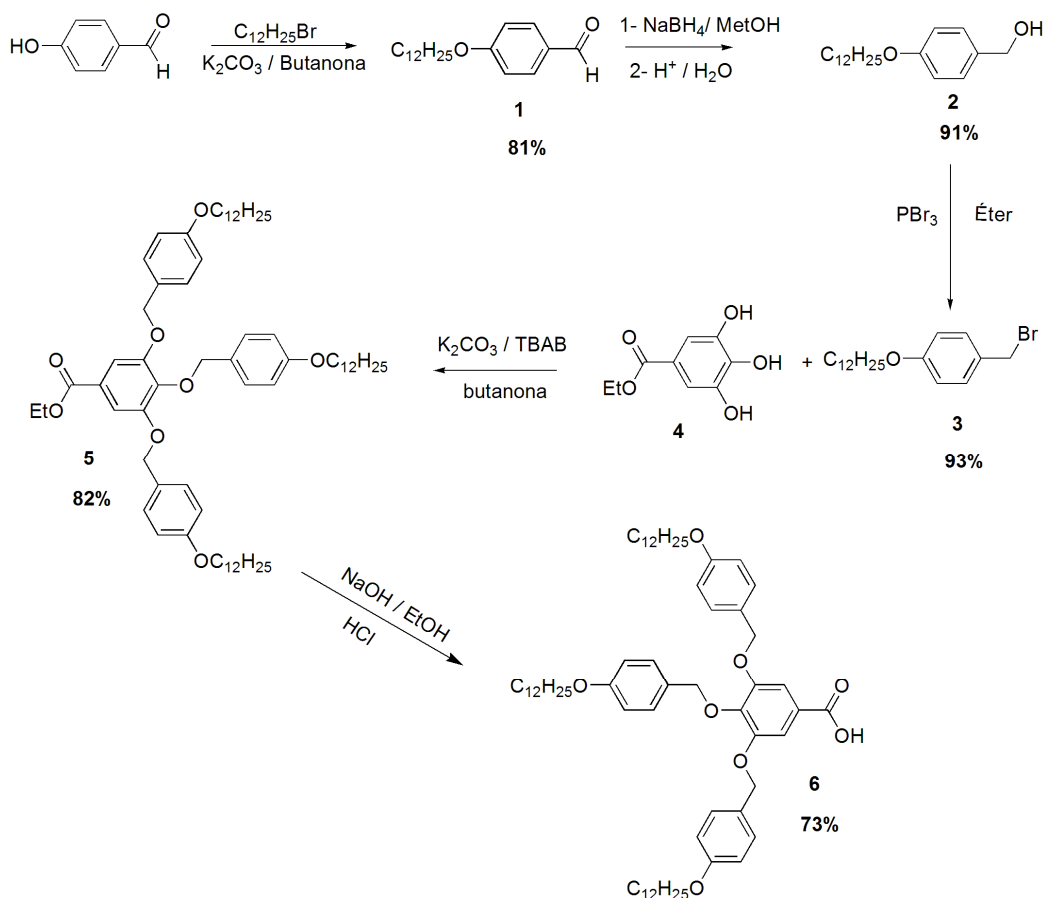
2. Caracterizar os intermediários sintéticos bem como os produtos finais através de suas propriedades físicas, por ponto de fusão, espectroscopia no Infravermelho, ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono.
3. Caracterizar as propriedades mesomórficas por determinação das temperaturas de transição e das texturas, observadas através de microscopia de luz polarizada.

4. Determinação das temperaturas e energias das transições de fase por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).
5. Avaliação das propriedades fotofísicas dos compostos sintetizados, tais como absorção no UV, fluorescência e rendimento quântico de fotoluminescência em solução.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Síntese dos compostos com estrutura Phasmidica (7, 8 e 13)

Com o intuito de obter compostos com mesofases colunares hexagonais (Col_h), iniciou-se pela síntese do ácido 3,4,5-Tris[4-(dodecil-1-oxi)benziloxi] benzoico, um bloco de construção monodendrom de extrema importância na química supramolecular, devido às suas já citadas propriedades de auto-associação, auto-organização, entre outras. A rota sintética é apresentada no esquema 1.



Esquema 1: Rota sintética para o éster 3,4,5-tris[4-(dodecil-1-oxi)benziloxi] benzoato de etila e o ácido correspondente **6**.

Primeiramente realizou-se a alquilação do 4-hidróxi-benzaldeído pelo método de síntese de éteres de Williamson, utilizando-se K_2CO_3 como base para a desprotonação do grupo hidróxi e bromo-dodecano como agente alquilante, obtendo assim o composto **1**. Após, realizou-se a redução do aldeído **1** para seu respectivo álcool **2**³³, utilizando como agente redutor borohidreto de sódio ($NABH_4$) e metanol. A próxima etapa corresponde a uma reação de substituição do grupo hidróxi por bromo³³, utilizando PBr_3 em éter etílico (seco) e conseqüente a alquilação do respectivo brometo **3** no éster do ácido 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzóico, previamente esterificado. Nesta etapa utiliza-se TBAB como catalisador, para favorecer a formação do produto alquilado.

A etapa subsequente é a hidrólise do éster **5**, utilizando-se hidróxido de sódio como base, seguido de acidificação, resultando no monodendrom **6**, o ácido 3,4,5-tris[4-(dodecil-1-oxi)benziloxi] benzóico³⁴, um intermediário chave para a síntese de dois dos compostos finais.

A caracterização do composto **6**, foi realizada através de p.f., I.V., RMN 1H e ^{13}C . Analisando a região aromática do espectro de RMN 1H do composto **6**, nota-se a presença de dois tipos de sistemas AA'XX', com intensidade de relativa de 1:2, atribuídos aos sistemas aromáticos, sendo dois deles equivalentes. Assim, dois dubletes observados em 6,89 e 7,33 ppm (4H, $J = 8,6$ Hz e 4H, $J = 8,6$ Hz, respectivamente), são referentes ao sistema AA'XX' dos anéis quimicamente equivalentes situados nas posições 3,5. Os dubletes em 6,76 e 7,25 ppm (2H, $J = 8,6$ Hz e 2H, $J = 8,6$ Hz, respectivamente), os quais apresentam menor intensidade, são referentes ao sistema aromático AA'XX' na posição 4. O braço central na posição 4, pelo fato de estar situada entre os braços nas posições 3 e 5, possui uma blindagem levemente diferente destas, a qual por sua vez gera uma pequena variação nos deslocamentos químicos nos espectros de RMN. O singlete em 7,43 ppm é referente ao sistema aromático A_2 do anel central. Em 5,05 ppm, apresenta dois singletes referentes aos três sistemas A_2 dos grupos metilénico ($ArCH_2O-$). Já o multiplete em 4,0 ppm, ocorre devido a sobreposição dos de três tripletos referentes aos hidrogênios metilénicos da cadeia alifática. Em 1,79 ppm apresenta um multiplete referente aos hidrogênios $-(CH_2)-$ das três cadeias alifáticas. Em 1,27 ppm apresenta um pico largo referente aos hidrogênios $-(CH_2)_9-$ das três cadeias alifáticas. Em 0,88 ppm apresenta um triplete relativo às respectivas metilas terminas. A Figura **23** apresenta o espectro de RMN de 1H do composto **6**.

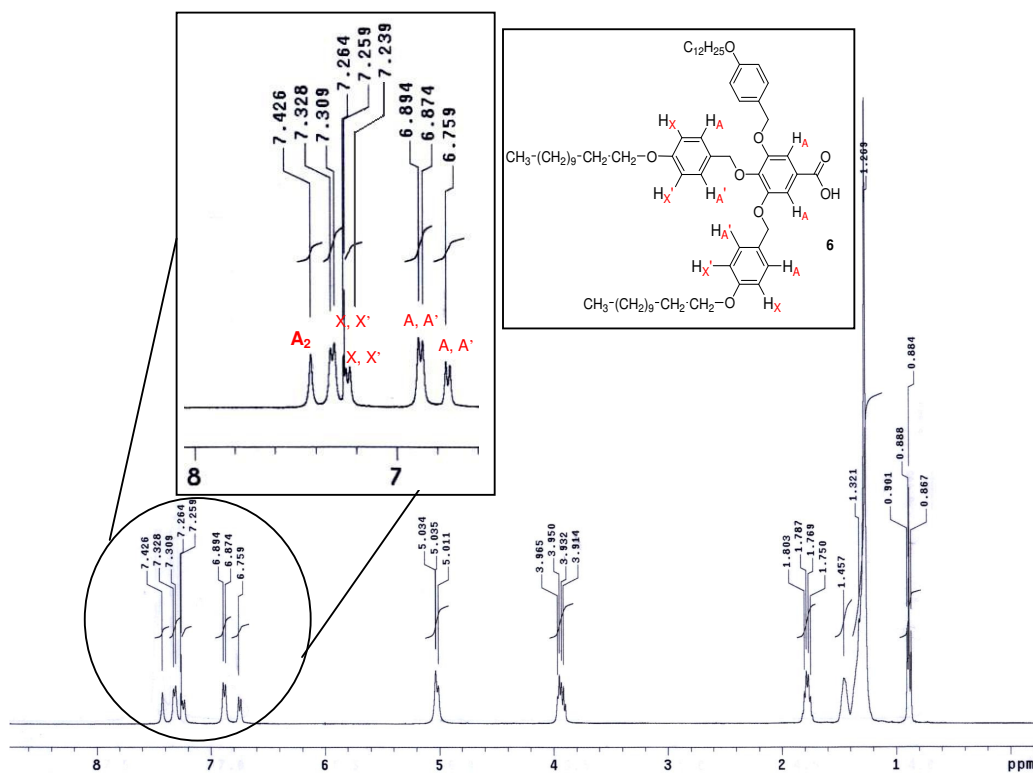
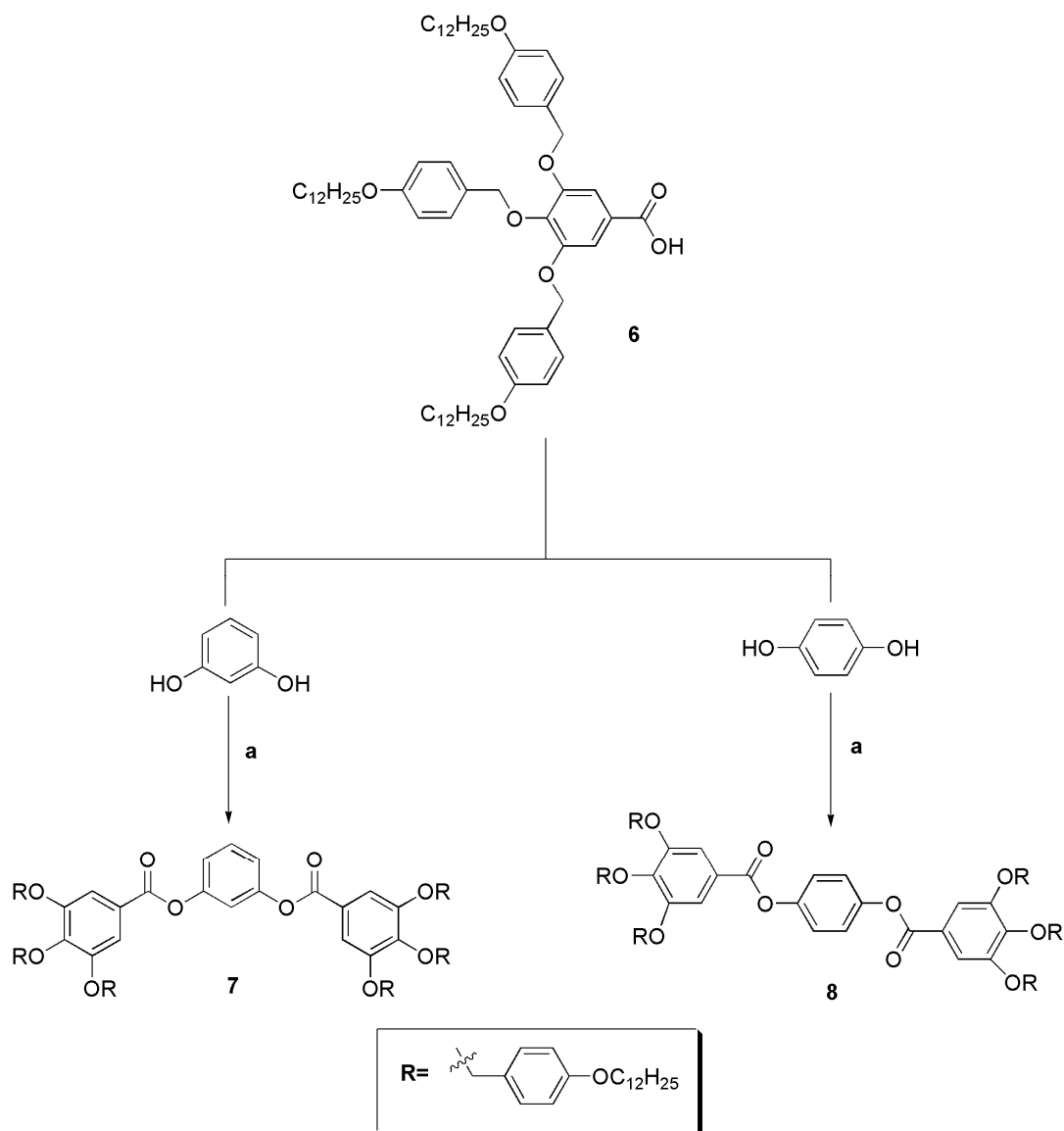


Figura 23: Espectro de RMN ^1H do composto **6**, em CDCl_3 como solvente e TMS como padrão interno de referência (400 MHz).

A partir do intermediário **6**, foi realizada a reação de esterificação do mesmo com dois fenóis: hidroquinona e resorcinol (Esquema 2), seguindo um procedimento de esterificação já relatado na literatura³⁵.



Reagentes: a) DCC, DMAP, CH_2Cl_2 .

Esquema 2: Síntese dos compostos alvo **7** e **8**.

Dentre as diversas maneiras de se realizar o processo de esterificação de ácidos carboxílicos, um procedimento padrão muito utilizado para ativar o grupo carbonila, para uma substituição nucleofílica, é utilizando-se DCC/DMAP³⁶. Inicialmente o ácido **6** submete-se a um equilíbrio ácido/base com DCC, gerando as espécies carboxilato **A** e iminium **B**, os quais são levados, através de uma adição nucleofílica, à formação do intermediário O-acilisouréia **C**. DMAP ataca o produto mais reativo **C** gerando a espécie acilpiridinium **D** e o anion **E**. Finalmente, ocorre a substituição nucleofílica do álcool no centro eletrofílico da espécie acilpiridinium **D** levando a formação do éster

alvo representado pela estrutura **F** e regenerando o catalisador (DMAP). O andamento da reação pode ser observado pela formação da dicicloexiluréia (DHU), um precipitado fino e pouco solúvel em CH_2Cl_2 , que é produto de conversão do DCC.

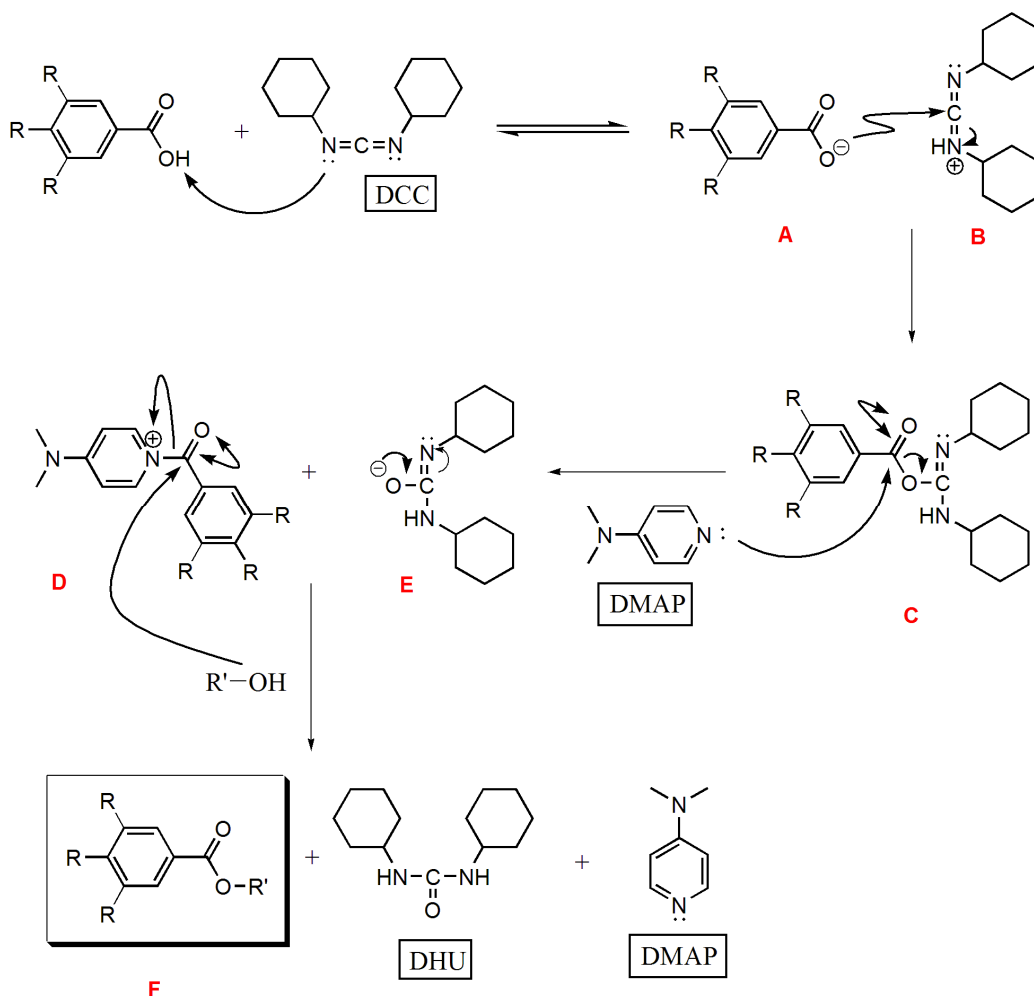


Figura 24: Ativação de ácido carboxílico para esterificação com um álcool, através do sistema de DCC/DMAP.

Os compostos finais **7** e **8** foram obtidos com 61% e 74% respectivamente, após purificação através de coluna cromatográfica utilizando como eluente CH_2Cl_2 .

Analisando a região aromática do composto **7** nota-se a presença dos dois tipos de sistemas $\text{AA}'\text{XX}'$ originários do ácido **6**, relatados anteriormente. Os dois dubletes observados em 6,90 e 7,36 ppm (8 H, $J = 8,6$ Hz e 8 H, $J = 8,6$ Hz, respectivamente), são referentes ao sistema aromático $\text{AA}'\text{XX}'$ dos anéis quimicamente equivalentes situados nas posições 3,5. O dublete em 6,77ppm (2H, $J = 8,6$ Hz) e o multiplete em 7,27 ppm (o qual é de difícil visualização, devido ao fato de estar sobreposto pelos

hidrogênios H_B e H_C do sistema A_2BC), são referentes ao sistema aromático $AA'XX'$ situado na posição 4. O dublete em 7,14 ppm é referente aos hidrogênios H_A do sistema aromático A_2BC . O singleto em 7,51 ppm é referente ao sistema aromático A_2 , procedente também do ácido **6**. Em 5,07 ppm, observam-se dois singletos referentes aos três sistemas A_2 dos grupos metilênicos ($-ArCH_2O-$). Já o multiplete em 4,0 ppm, é devido à sobreposição dos de três tripletos referentes aos hidrogênios metilênicos da cadeia alifática. A Figura 24 apresenta o espectro de RMN de 1H do composto **7**.

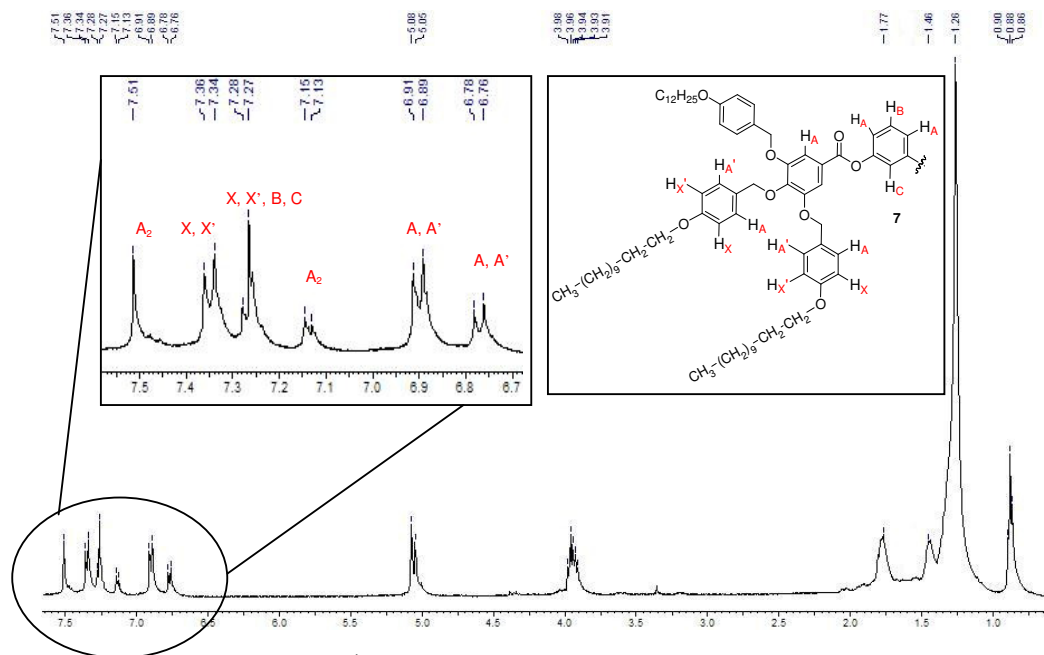


Figura 25: Espectro de RMN 1H do composto **7** em $CDCl_3$ como solvente e TMS como padrão interno de referência. (400 MHz)

Analisando o espectro de RMN 1H do composto **8**, observa-se na região aromática a presença dos dois tipos de sistemas $AA'XX'$ oriundos do ácido **6**. Os dois dubletes observados em 6,92 e 7,36 ppm (8 H, $J = 8,6$ Hz e 8 H, $J = 8,6$ Hz, respectivamente), são referentes ao sistema aromático $AA'XX'$ quimicamente equivalentes situados nas posições 3,5. O dublete em 6,79 ppm (2H, $J = 8,6$ Hz) e o dublete em 7,28 ppm (o qual esta sobreposto pelo sistema aromático A_4 do anel central), são referentes ao sistema aromático $AA'XX'$ do anel situado na posição 4. O singleto em 7,51 ppm é referente ao sistema aromático A_2 , procedente também do ácido **6**. Em 5,07 ppm, observam-se dois singletos referentes aos três sistemas A_2 dos grupos metilênicos ($ArCH_2O-$). Já o multiplete em 4,0 ppm, ocorre devido à sobreposição dos

três tripletos referentes aos hidrogênios metilênicos da cadeia alifática. A Figura 25 apresenta o espectro de RMN de ^1H do composto **8**.

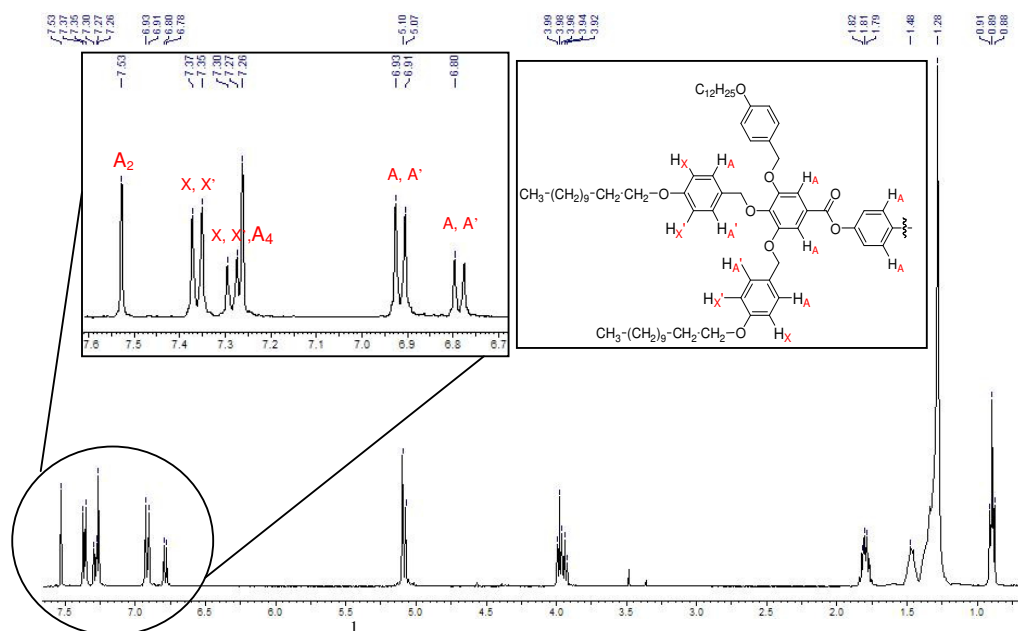
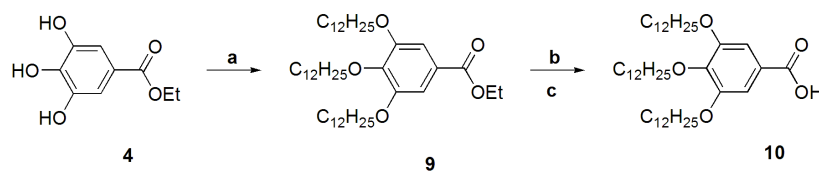


Figura 26: Espectro de RMN ^1H do composto **8** em CDCl_3 como solvente e TMS como padrão interno de referência. (400 MHz)

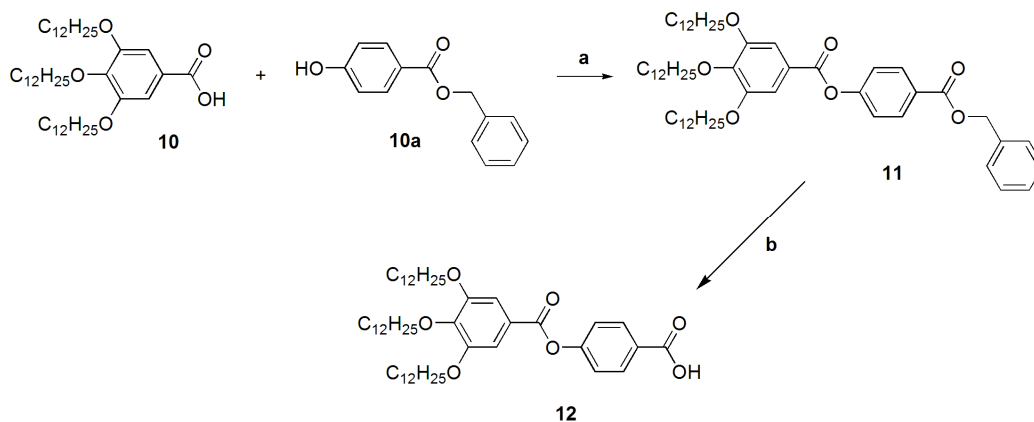
A síntese do outro dendrímero com estrutura Phasmidica, iniciou pela alquilação do éster 3,4,5-tris-hidroxibenzoato de etila **4** com bromo dodecano e seguida da hidrólise do respectivo éster **9** (Esquema 3), utilizando o procedimento experimental da literatura³⁷, gerando o ácido **10**.



Reagentes: a) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OBr}$, K_2CO_3 , TBAB, butanona; b) NaOH , EtOH ; c) HCl .

Esquema 3: Síntese do ácido 3,4,5-tris-dodeciloxi- benzóico.

A etapa seguinte é a inserção de um grupo espaçador **10a**, resultando no ácido 4(3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoiloxi)benzóico (**12**), o qual foi sintetizado de maneira análoga aos ésteres citados anteriormente, utilizando DCC/DMAP. O interesse na inserção de um grupo espaçador para a síntese do composto final **13** é devido à molécula adquirir maior flexibilidade e a uma esperada diminuição no ponto de fusão do composto. O Esquema 4 mostra a síntese do ácido **12**.



Reagentes: a) 4-hidroxibenzoato de benzila, DCC, DMAP, CH₂Cl₂; b) 1,4-dioxano e 10% Pd/C.

Esquema 4: Síntese do ácido 4(3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoiloxi)benzóico.

A etapa de esterificação do ácido **10** com o 4-hidroxibenzoato de benzila seguiu procedimento semelhante da literatura³⁸, sendo que o DPTS (dipropiltrisulfeto) foi substituído por DMAP, como catalisador. Após purificação do composto **11** por cromatografia em coluna, obteve-se o mesmo com elevada pureza, num rendimento de 80%.

Seguindo a rota sintética apresentada, foi realizada a desproteção do composto **11** através do método de hidrogenação catalítica, utilizando catalisador de Pd/C (10%) e 1,4-dioxano como solvente, como descrito na literatura³⁶. A reação se processou de maneira bastante rápida, simples e com elevado rendimento (94%), gerando o produto esperado, o ácido **12** juntamente com tolueno como sub-produto.

Analizando o espectro de RMN¹H do composto **12**, pode-se observar na região dos hidrogênios aromáticos, a existência de 1 sistema AA'XX' e 1 sistema A₂. Os dois dubletes observados em 7,32 ppm e 8,20 ppm (2H, *J* = 8,4 Hz e 2H, *J* = 8,4 Hz, respectivamente), são referentes ao sistema aromático AA'XX' do anel ligado ao grupo ácido. O singlete em 7,40 ppm é referente ao sistema aromático A₂, do anel ligado aos três grupos éter. A Figura 26 apresenta o espectro de RMN de ¹H do composto **12**.

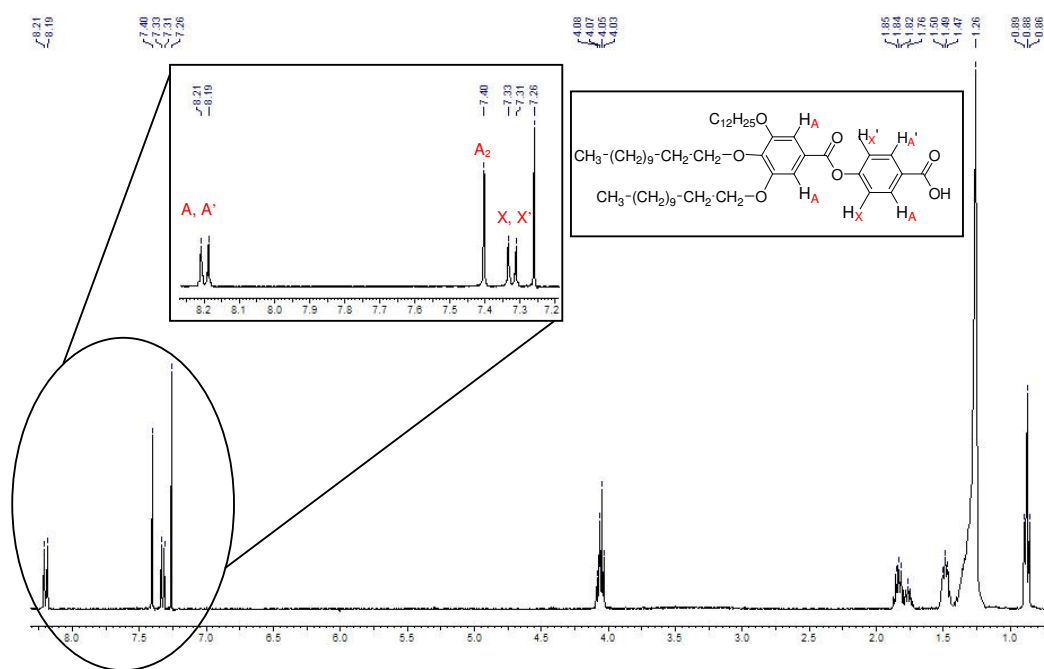
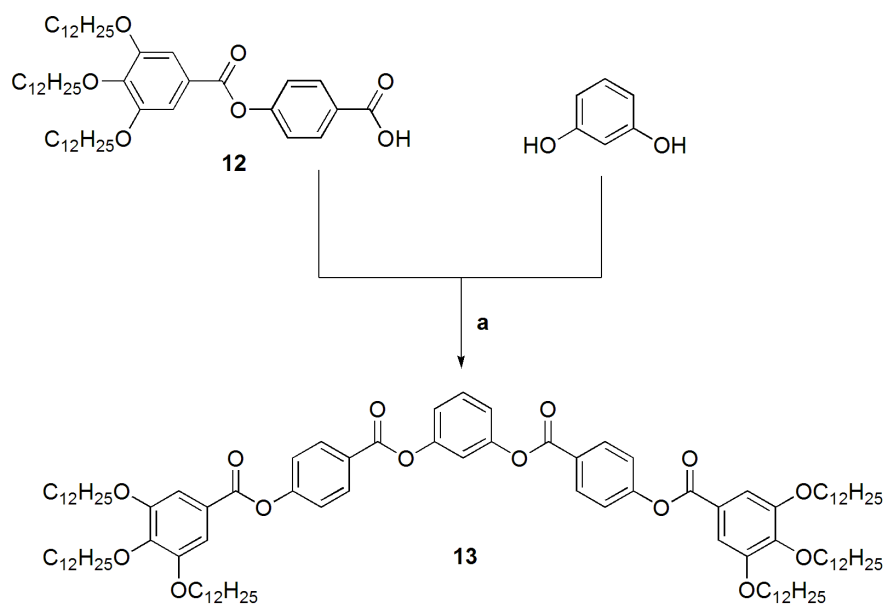


Figura 27: Espectro de RMN ^1H do composto **12** em CDCl_3 como solvente e TMS como padrão interno de referência. (400 MHz)

A molécula alvo (**13**) foi sintetizada através de uma reação de esterificação entre um equivalente da unidade resorcinol e dois equivalentes do substituinte **12**. Novamente neste caso, devido a alta eficiência e facilidade da reação, a esterificação foi realizada através da rota utilizando DCC e DMAP, como demonstrado no Esquema 5.



Reagentes: DCC, DMAP, CH_2Cl_2 .

Esquema 5: Síntese da molécula alvo **13**.

O produto final **13** foi obtido com rendimento bastante satisfatório (88 %), após a sua purificação por cromatografia em coluna (eluente: CH₂Cl₂).

Através da análise do espectro de RMN ¹H pode-se observar na região de hidrogênios aromáticos a existência de 1 sistema AA'XX' e 1 sistema A₂. Os dois dubletes observados em 7,37 ppm e 8,30 ppm (4H, *J* = 8,4 Hz e 4H, *J* = 8,4 Hz, respectivamente), são referentes ao sistema aromático AA'XX' do anel aromático mostrado em vermelho. O singleto em 7,42 ppm é referente ao sistema aromático A₂, do anel mostrado em verde. O triplete em 7,51 ppm é referente ao hidrogênio H_B (1 H, *J* = 8,0 - 7,6 Hz) do sistema aromático A₂BC (anel em azul). O dublete em 7,20 ppm referente-se aos hidrogênios H_A e H_C do sistema aromático A₂BC. Em 4,07 ppm, encontra-se um multiplete, o qual ocorre devido à sobreposição dos três tripletos referentes aos hidrogênios metilênicos da cadeia alifática. Na faixa de 1,8 – 0,8 ppm encontram-se os outros hidrogênios da cadeia alifática. A Figura 28 apresenta o espectro de RMN de ¹H do composto **13**.

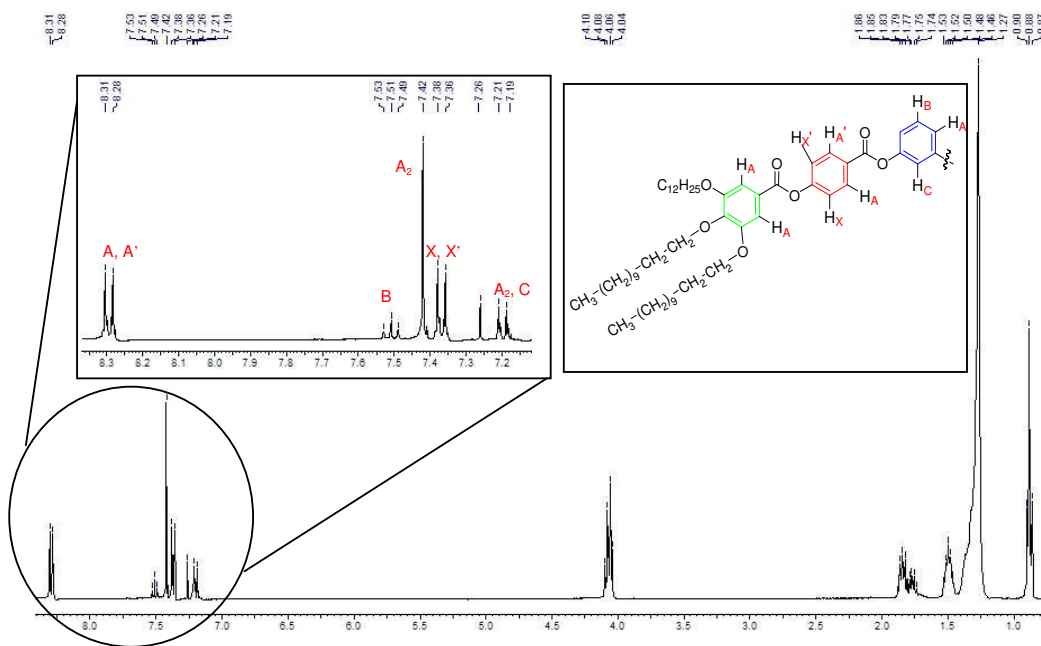
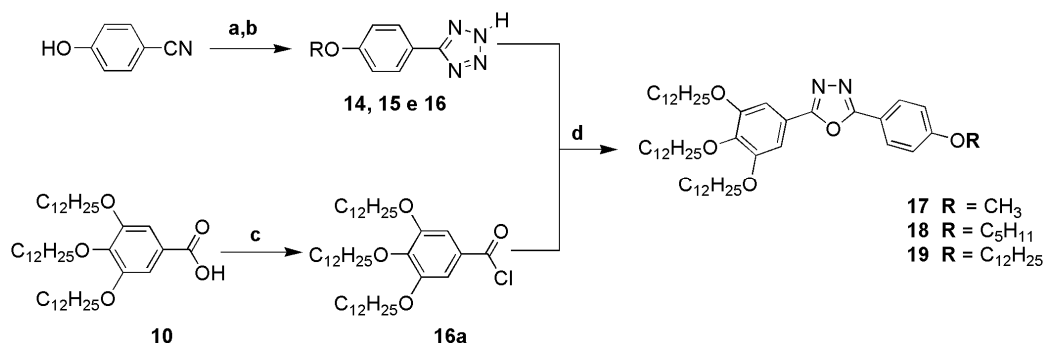


Figura 28: Espectro de RMN ¹H do composto **13** em CDCl₃ como solvente e TMS como padrão interno de referência. (400 MHz)

3.2. Síntese dos compostos luminescentes com estrutura Hemiphasmidica (17, 18, 19 e 25)

Os compostos dendriméricos com propriedades luminescentes **17**, **18** e **19** foram sintetizados de acordo com o Esquema 6.



Reagentes: a) RBr, K₂CO₃, butanona; b) NaN₃, NH₄Cl, DMF; c) SOCl₂; d) piridina.

Esquema 6: Rota sintética dos compostos alvo, contendo o heterociclo 1,3,4 oxadiazol, **17**, **18** e **19**.

A síntese dos dendrímeros luminescentes iniciou-se com a preparação dos respectivos tetrazóis (via metodologia tradicional de Finnegan e col.³⁹) **14**, **15** e **16** a partir da reação de 4-dodeciloxibenzonitrila, 4-pentoxibenzonitrila, 4-metoxibenzonitrila com azoteto de sódio (NaN₃) e cloreto de amônio (NH₄Cl) em DMF. O tratamento posterior desses tetrazóis, em piridina, com cloreto de 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoíla **16a**, recém-preparado pelo refluxo em cloreto de tionila (SOCl₂), produziu os dendrímeros **17**, **18** e **19**, contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol, com 82%, 73% e 79% de rendimento, respectivamente e que apresentaram propriedades luminescentes.

Como os espectros de hidrogênio desses 3 compostos finais são semelhantes, encontra-se na Figura 29, o espectro de RMN ¹H do composto **18**. Pela análise desse espectro, observa-se na região dos hidrogênios aromáticos a existência de 1 sistema AA'XX' e 1 sistema A₂. Os dois dubletes observados em 7,02 ppm e 8,07 ppm (2 H, J = 8,07Hz e 2 H, J = 8,07 Hz, respectivamente), são referentes ao sistema aromático AA'XX' do anel ligado a um único grupo éter. O singleto em 7,31 ppm é referente ao sistema aromático A₂, do anel ligado aos três grupos éter. Em 4,07 ppm, encontra-se um multiplete, o qual é atribuído à sobreposição dos três tripletos referentes aos hidrogênios metilênicos da cadeia alifática. Na faixa de 1,9 – 0,8 ppm encontram-se os outros hidrogênios da cadeia alquílica e são referentes aos grupos metilas.

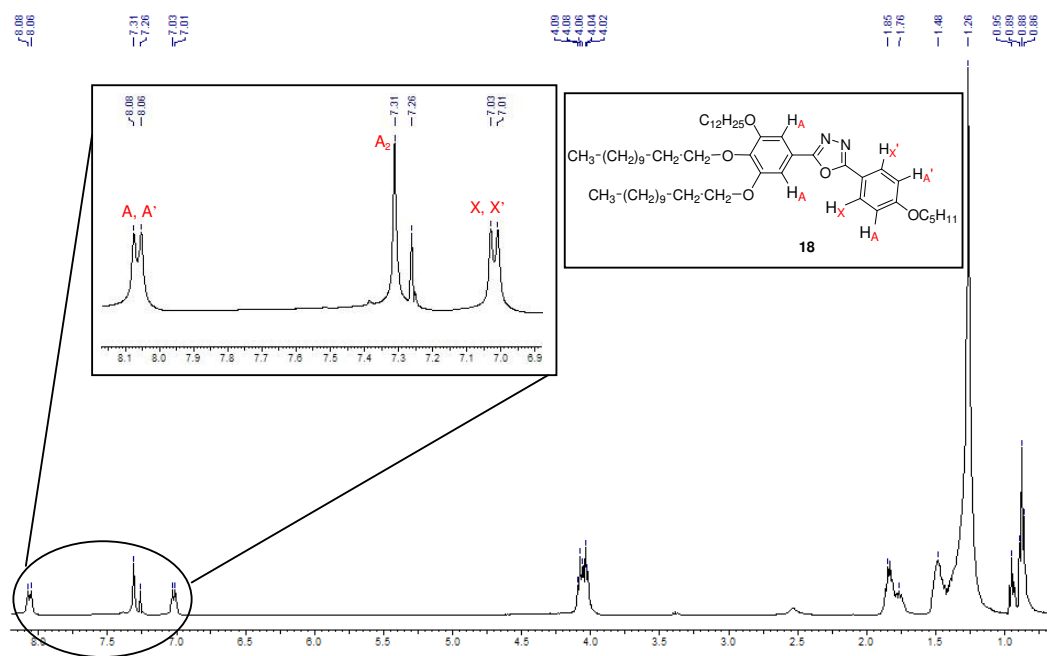


Figura 29: Espectro de RMN ^1H do composto **18** em CDCl_3 como solvente e TMS como padrão interno de referência. (400 MHz)

A reação para a formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol envolve um processo de duas etapas⁴⁰ (Reação de Huisgen). Na primeira ocorre a acilação do anel tetrazólico e, a seguir, há um rearranjo com eliminação de nitrogênio e formação do anel 1,3,4-oxadiazol (Figura 30). A existência das espécies intermediárias (b) e (d) foi postulada utilizando precursores marcados isotopicamente (^{15}N).

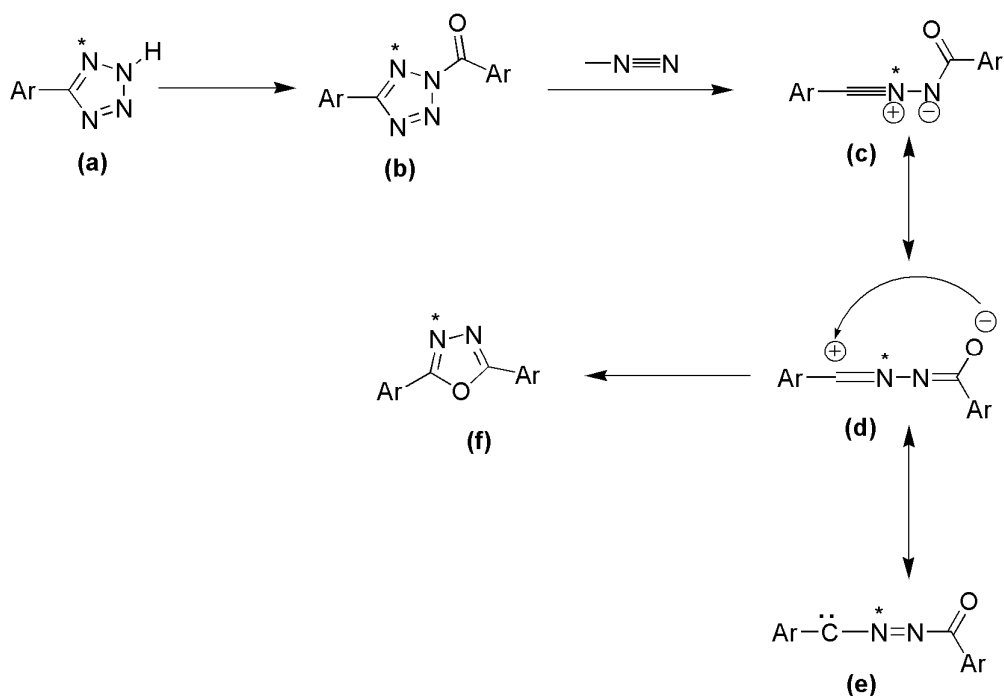
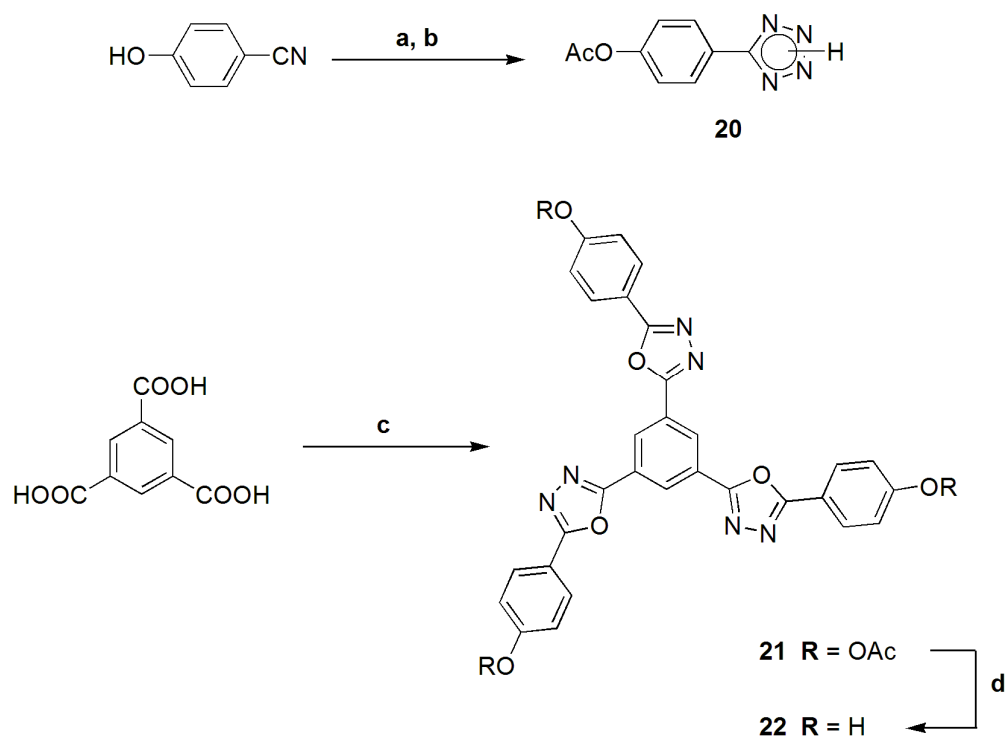


Figura 30: Mecanismo de reação de formação de 2,5-diaril-1,3,4-oxadiazol. Rota de Huisgen.

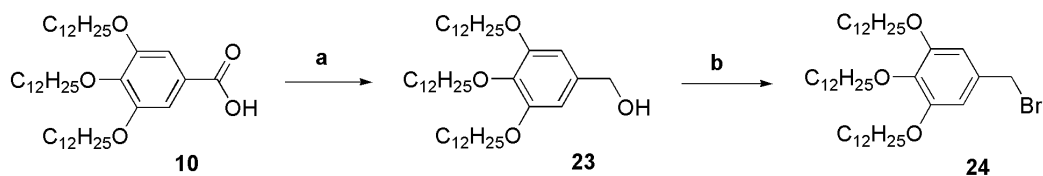
Para a síntese do dendrímero luminescente com estrutura discótica **25**, iniciou-se novamente pela síntese do heterociclo tetrazol, construído partindo-se da 4-hidroxibenzonitrila, pela reação com azoteto de sódio e cloreto de amônio em DMF. O passo seguinte consistiu na proteção do grupo fenólico, utilizando anidrido acético em meio básico, à baixa temperatura, fornecendo assim o intermediário 5-(4-acetoxifenil)tetrazol (**20**). A reação deste com o cloreto do ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, sob refluxo em piridina, levou ao 1,3,4-oxadiazol **21** em bons rendimentos. A etapa final da síntese, esquema 7, consistiu na hidrólise dos respectivos grupos acetilas do composto **21**, utilizando o método empregado por Cristiano e col.⁴¹ em sistemas similares, fornecendo o intermediário chave **22**.



Reagentes: **a)** NaN₃, NH₄Cl, DMF, 160⁰C 12hs, 80%; **b)** Ac₂O, NaOH/H₂O, 0⁰C 15min, 98%; **c)** i. SOCl₂, refluxo 4hs; ii) 1, piridina, refluxo 2 - 4hs, 82%; **d)** NaOH, H₂O, THF/MeOH, refluxo, 1,5 - 3hs, 84%.

Esquema 7: Síntese do intermediário chave para a síntese do dendrímero luminescente com estrutura discótica **23**.

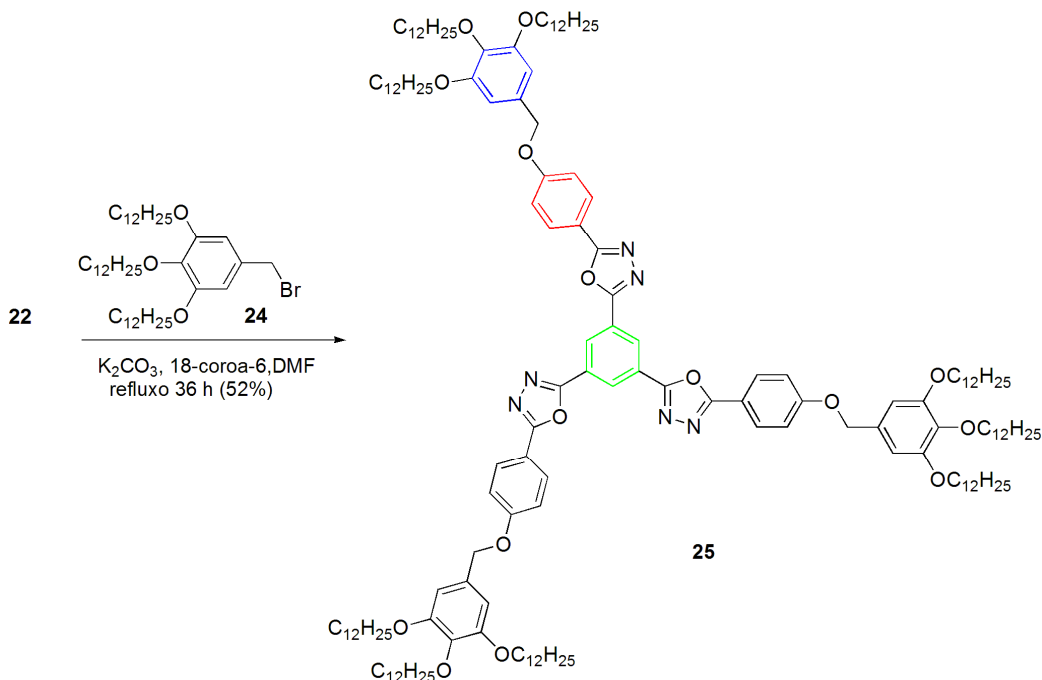
Para a síntese de uma molécula com nove cadeias alifáticas, objetivando uma molécula com mesofase discótica, foi necessária a prévia preparação do brometo de benzila correspondente (3,4,5-tridodeciloxi-1-bromobenzil (**24**), Esquema 8). O etil 3,4,5 tri-hidroxibenzoato (**4**) foi trialquilado utilizando 1-bromododecano e carbonato de potássio em butanona, obtendo-se o composto etil 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato (**9**), o qual foi hidrolisado resultando no respectivo ácido 3,4,5-tris-dodeciloxi- benzóico **10**. O passo seguinte foi a redução do grupo carbonila com LiAlH₄ em éter etílico seco. O álcool 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzóico (**23**) obtido, foi tratado com PBr₃ em éter etílico para fornecer o brometo de benzila desejado (**24**).



Reagentes: **a)** LiAlH_4 , éter etílico, refluxo 40 min. (98 %); **b)** PBr_3 , éter etílico, t. a. 1 h. (75 %).

Esquema 8: Síntese do 1-(bromometil) 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzeno **24**.

Em uma etapa posterior, o trifenol **22** foi alquilado com o haleto de benzila **24**, recém preparado, utilizando-se as condições de eterificação de Williansom, para assim fornecer o composto **25** (Esquema 9).



Esquema 9: Síntese do 1,3,5-tris-{5-[4-(3,4-dodeciloxi)benziloxi]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzeno (**25**).

Devido a seu elevado peso molecular, a purificação deste composto por coluna cromatográfica em sílica gel foi bastante difícil, sendo possível apenas para uma pequena alíquota do material obtido. O espectro de RMN ^1H do composto **25** em CDCl_3 é mostrado na Figura 31. Pela análise desse espectro, observa-se na região dos hidrogênios aromáticos a existência de 1 sistema AA'XX' e 1 sistema A_2 . Os dois

dubletes observados em 7,17 ppm e 8,18 ppm (6 H, $J = 8,59$ Hz e 6 H, $J = 8,59$ Hz, respectivamente), são referentes ao sistema aromático AA'XX' do anel em vermelho. O singlete em 6,66 ppm refere-se ao sistema aromático A₂ do anel em azul. Na região de 9,03 ppm, observa-se um singlete referente ao sistema aromático A₃ do anel central em verde. Também foi importante, para a completa caracterização, a presença dos dois grupos metilenos (em 5,07 ppm, referente aos hidrogênios ArCH₂O e em 4,02 ppm, referente aos hidrogênios CH₂O das cadeias alifáticas).

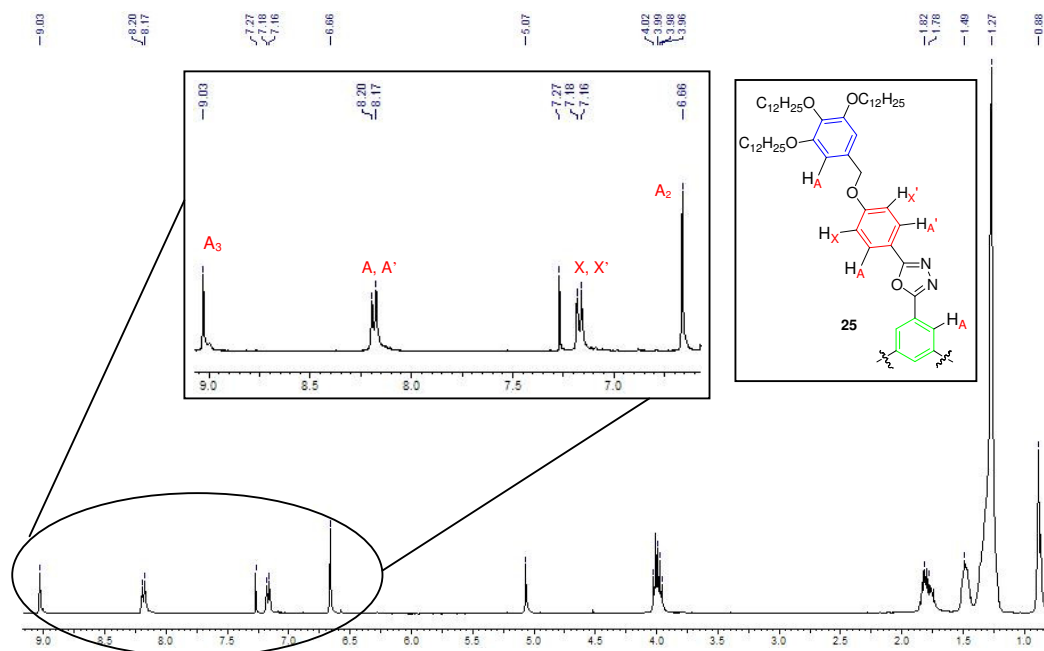
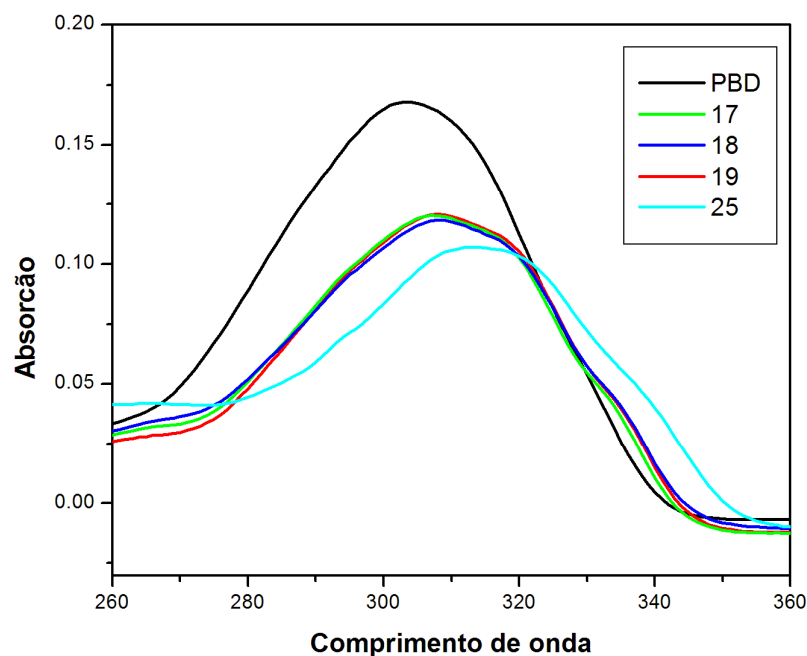


Figura 31: Espectro de RMN ¹H do composto **25** em CDCl₃ como solvente e TMS como padrão interno de referência. (400 MHz)

As rotas sintéticas utilizadas para a obtenção dos compostos finais de interesse mostraram-se viáveis, obtendo-se compostos com propriedades luminescentes de grande interesse para a síntese de OLEDs.

3.3. PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS

Os espectros de absorção na região do UV dos compostos **17**, **18**, **19** e **25** em solução de diclorometano são apresentados na Figura 32.



Legenda: PBD = 2-bifenil-5(4-t-butilfenil)-1,3,4 – oxadiazol.

Concentração: PBD (0,113 mol/L), **17** (0,107 mol/L), **18** (0,1088 mol/L), **19** (0,110 mol/L) e **25** (0,108 mol/L).

Figura 32: Espectros de absorção no UV dos compostos **17**, **18**, **19** e **25** em diclorometano.

Os compostos **17**, **18** e **19** mostraram um intenso pico de absorção na região de 307,2 nm. O composto **25**, com tripla simetria, apresentou um leve deslocamento batocrômico com pico de absorção na região de 315 nm.

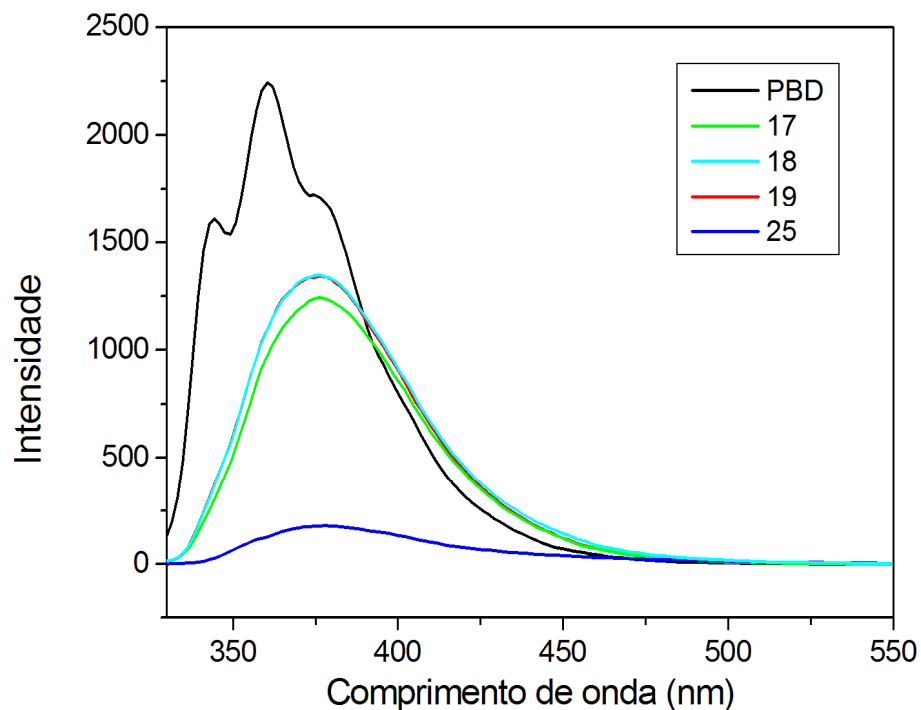
Na figura 33, estão dispostos os espectros de fluorescência destes compostos, os quais foram obtidos em solução de diclorometano, com excitação no comprimento de onda máximo de absorção. A emissão destes compostos está na região do azul, de 366 nm a 382 nm. Como nos espectros de absorção, os espectros de emissão para os compostos **17**, **18** e **19**, também foram similares, em comprimentos de ondas máximos de emissão de 376,4 nm, enquanto que para o composto **25** a emissão máxima está em 378 nm.

O rendimento quântico de fotoluminescência (razão entre o número de fótons emitidos e absorvidos) é obtido referente a um padrão luminescente, geralmente um que possua faixas de absorção e emissão próximo a da amostra, pela seguinte equação:

$$\Phi_{\text{amostra}} = \Phi_{\text{Padrão}} \cdot (I_{\text{amostra}} / A_{\text{amostra}}) \cdot (A_{\text{padrão}} / I_{\text{padrão}}) \cdot (\eta_{\text{amostra}} / \eta_{\text{padrão}})^2$$

onde, Φ é o rendimento quântico, I é a intensidade de emissão integrada (área do pico de fluorescência), A é a absorbância no comprimento de onda de excitação e η é o índice de refração do solvente utilizado.

Os compostos **17**, **18** e **19**, apresentaram rendimentos quânticos de 70%, 75% e 72% respectivamente, utilizando como padrão PBD. O composto **25**, com tripla simetria, apresentou baixo rendimento quântico (12%). As três cadeias com anéis oxadiazóis podem não estar no mesmo plano, acarretando assim uma diminuição na conjugação e conseqüentemente uma menor emissão de luz, explicando dessa forma o baixo rendimento quântico do composto **25**.



Concentração: PBD (0,113 mol/L), **17** (0,107 mol/L), **18** (0,1088 mol/L), **19** (0,110 mol/L) e **25** (0,108 mol/L).

Figura 33: Espectros de fluorescência normalizados dos compostos **17**, **18**, **19** e **25** em diclorometano; $\lambda_{\text{exc.}} = 320\text{nm}$ para todos os compostos.

A Figura 34 exemplifica a luminescência dos compostos **17**, **18**, **19** e **25** em solução de clorofórmio. Essa luminescência azul, é característica do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.



A

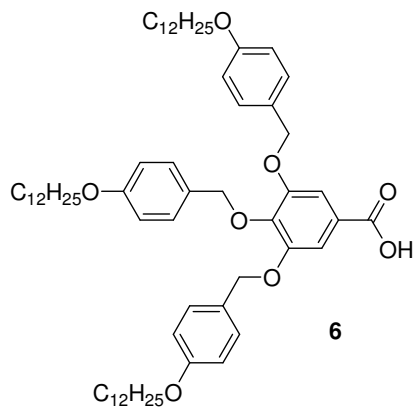
Figura 34: Fotografia da fluorescência exibida pelos compostos **17**, **18**, **19** e **25** em solução de CHCl_3 sob irradiação com luz UV (366nm).

3.4. PROPRIEDADES TÉRMICAS

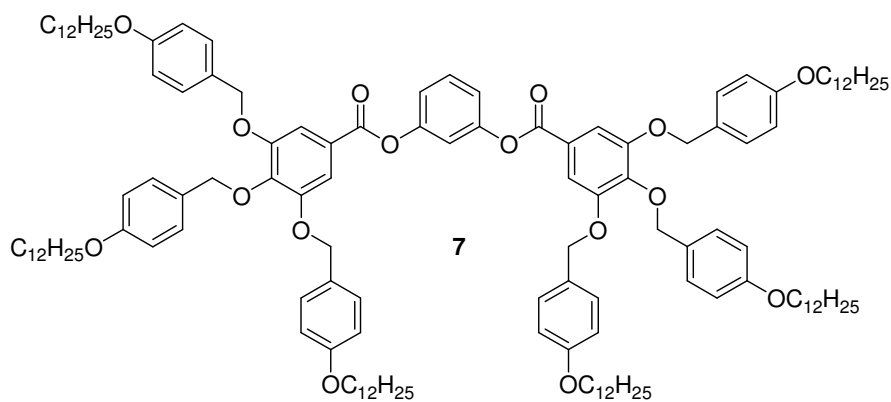
Todos os compostos finais tiveram suas propriedades térmicas estudadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC), e por microscopia de luz plano polarizada.

Os compostos finais com estrutura Phasmidica têm suas temperaturas de transição de fase, temperaturas de decomposição e entalpias (ΔH) dispostas na tabela **1**.

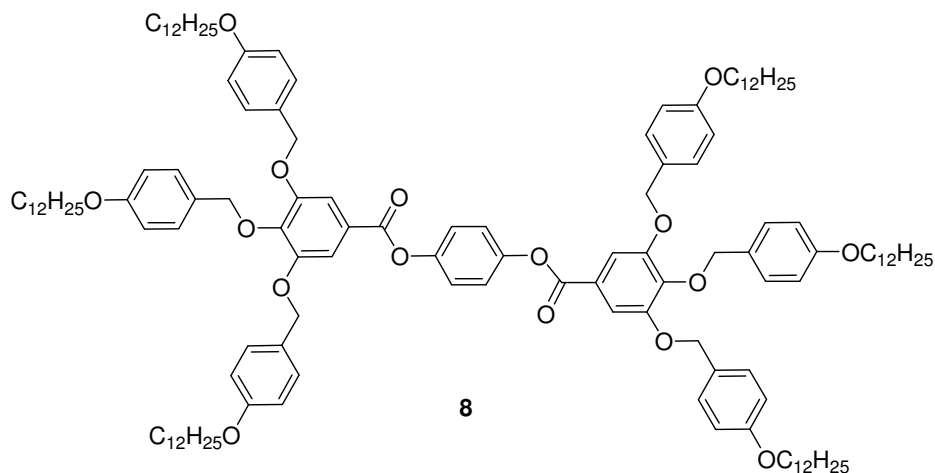
Tabela 1: Temperaturas de transição (medidas através de MOLP e DSC), temperaturas de decomposição (medida através de TGA) e valores das entalpias de transição dos compostos finais com estrutura Phasmidica. As temperaturas de transição são apresentadas em graus Celsius e as entalpias em kJ.mol^{-1} .



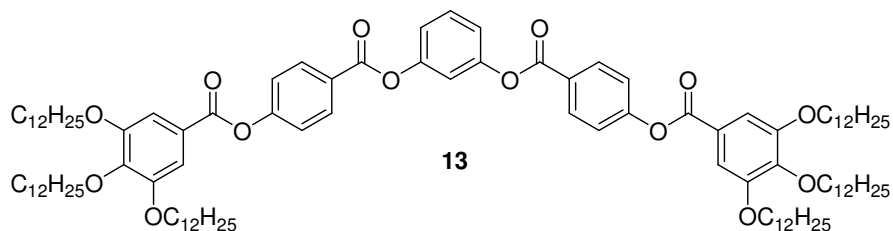
Transições em °C			
Cr	Col _h	I	T _{dec.} (°C)
■	59,56 [82,45]	■	416,55



Transições em °C			
Cr	Col _h	I	T _{dec.} (°C)
■	34,88 [*] [97,01]	■	462,26



Transições em °C			
Cr	Col _h	I	T _{dec.} (°C)
■	80,81 [*] [119,13]	■	444,69



Transições em °C			
Cr	Col _h	I	T _{dec.} (°C)
■	54,35	■	473,2
	--		

Legenda: Cr = cristal; Col_h = fase discótica hexagonal colunar; I = líquido isotrópico; T_{dec.} = temperatura de decomposição. * Temperaturas de transição observadas somente no resfriamento.

O composto **6** apresentou mesomorfismo colunar hexagonal, já relatado na literatura⁴².

Os compostos **7** e **8** exibiram mesomorfismo monotrópico. As texturas ópticas observadas consistem em mesofases colunar hexagonal com crescimento dendrítico a partir do resfriamento do líquido isotrópico.

Devido a forças não covalentes, ligações hidrogênio, entre outras, esses compostos se auto-associam em estruturas hexagonais e se auto-organizam em colunas, originando dessa forma, os cristais líquidos discóticos com mesofases colunares hexagonais.

O composto **13** apresentou baixo ponto de fusão ($54,35^{\circ}\text{C}$), mas não apresentou organização líquido-cristalina, comportou-se como um gel. Futuramente serão realizados estudos utilizando o composto **13**, com possíveis aplicações em gel molecular⁴³.

Os compostos finais luminescentes têm suas temperaturas de transição de fase, temperaturas de decomposição e entalpias (ΔH) dispostas na Tabela 2.

Tabela 2: Temperaturas de transição (medidas através de MOLP e DSC), temperaturas de decomposição (medida através de TGA) e valores das entalpias de transição dos compostos finais luminescentes. As temperaturas de transição são apresentadas em graus Celsius e as entalpias em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

17 R = CH₃
18 R = C₅H₁₁
19 R = C₁₂H₂₅

Transições em $^{\circ}\text{C}$

Composto

Cr

Col_h

I

T_{dec.} ($^{\circ}\text{C}$)

17

■

55,05^{*}
[47,43]

■

71,96^{*}
[54,80]

■

446,7

18

■

33,20^{*}
[29,83]

■

63,45^{*}
[28,06]

■

466,2

19

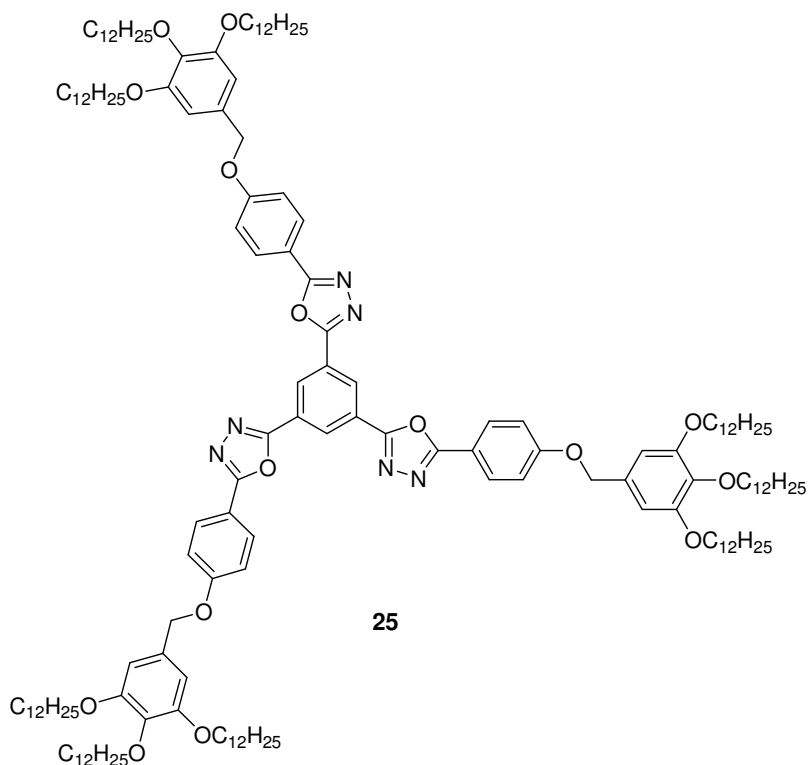
■

64,13

--

■

475,8



Transições em °C					
Cr		Col _h		I	T _{dec.} (°C)
■	54,71 [*] [167,9]	■	144,51 [*] [352,4]	■	449,8

Legenda: Cr = cristal; Col_h = fase discótica hexagonal colunar; I = líquido isotrópico; T_{dec.} = temperatura de decomposição. * Temperaturas de transição observadas somente no resfriamento.

O composto **19**, apesar de apresentar luminescência, não apresentou comportamento líquido cristalino.

Os compostos **17 e 18** apresentaram comportamento líquido cristalino, sendo que o composto **18** apresentou seu mesomorfismo em temperatura relativamente baixa (35,25°C), próxima à temperatura ambiente, característica essa de grande interesse na síntese de cristais líquidos.

O composto **25** exibiu fase líquido cristalina e sua mesofase foi caracterizada por observações no microscópio de luz polarizada apresentando textura típica de hexagonal colunar e elevada viscosidade.

O trifenol **22**, mesmo tratando-se de um composto intermediário, exibiu propriedades térmicas bastante interessantes que merecem ser relatadas. Não é observada a fusão até sua temperatura de decomposição (464 °C), medida por análise termogravimétrica (TGA). O composto possui também elevada insolubilidade em solventes orgânicos.

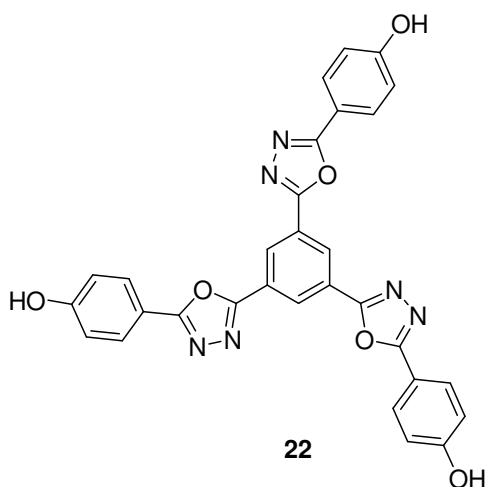


Figura 35: Estrutura molecular do composto **22**.

Essas características fazem deste material um promissor transportador orgânico de carga, com a possibilidade de obtenção de filmes amorfos transparentes, com habilidade de desenvolver camadas auto-associadas por ligações intermoleculares de hidrogênio, evitando assim a difusão entre camadas adjacentes, que é um dos fatores responsáveis pelo curto tempo de vida do display de LCD ⁴⁴.

A formação da fase discótica hexagonal, está associada a interações do tipo centro-centro mais efetivas que as interações braço-braço entre as moléculas vizinhas, levando a um estaqueamento colunar com arranjo hexagonal. As similaridades das texturas ópticas, observadas nas temperaturas acima e abaixo do ponto de fusão, são indicativos que a estrutura colunar é retida em baixa temperatura.

A mesofase colunar hexagonal, caracteriza-se por apresentar texturas as quais lembram ventiladores lisos com as escovas da ventilação alinhadas ao longo de um eixo. Podem também, apresentar outros diferentes tipos de texturas dependendo da

natureza dos constituintes e das condições de contornos (tratamento vidro/lamínula). Tais texturas são observadas no resfriamento do líquido isotrópico.

Todas as temperaturas dos compostos finais desta dissertação, foram observadas no resfriamento por DSC e microscopia de luz polarizada, 5 °C/min. A temperatura de decomposição foi medida através de análise termogravimétrica (TGA), através da qual pode-se notar a elevada estabilidade térmica dos compostos, devido as suas temperaturas de decomposição serem realmente altas.

A microscopia óptica de luz plano polarizada foi útil, não somente para caracterizar mesofases, mas também para caracterizar as *texturas* das mesofases. Os compostos acima, os quais foram caracterizados como cristais líquidos discóticos, apresentaram mesofase colunar hexagonal (Col_h).

Nas Figuras 36, 37, 38, 39, 40 e 41 encontram-se algumas fotos exemplificando as texturas observadas pelos compostos líquido cristalinos desta dissertação, sendo que, pode-se também observar que os compostos **6**, **17** e **18** mantêm a mesofase característica de cristais líquidos colunares ao cristalizar.

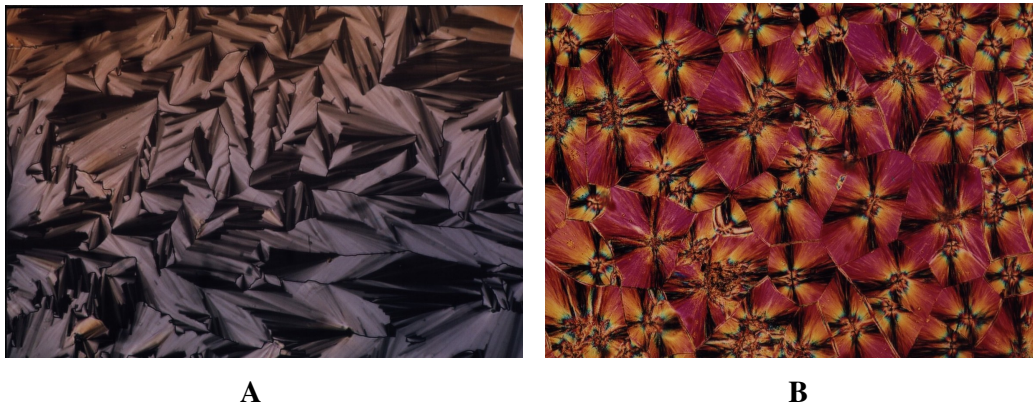


Figura 36: Micrografias das texturas das mesofases exibidas pelo composto 6: **A)** Col_h, Discótica, T = 134,5 °C, (20x). **B)** Cristal, temperatura ambiente, (10x).

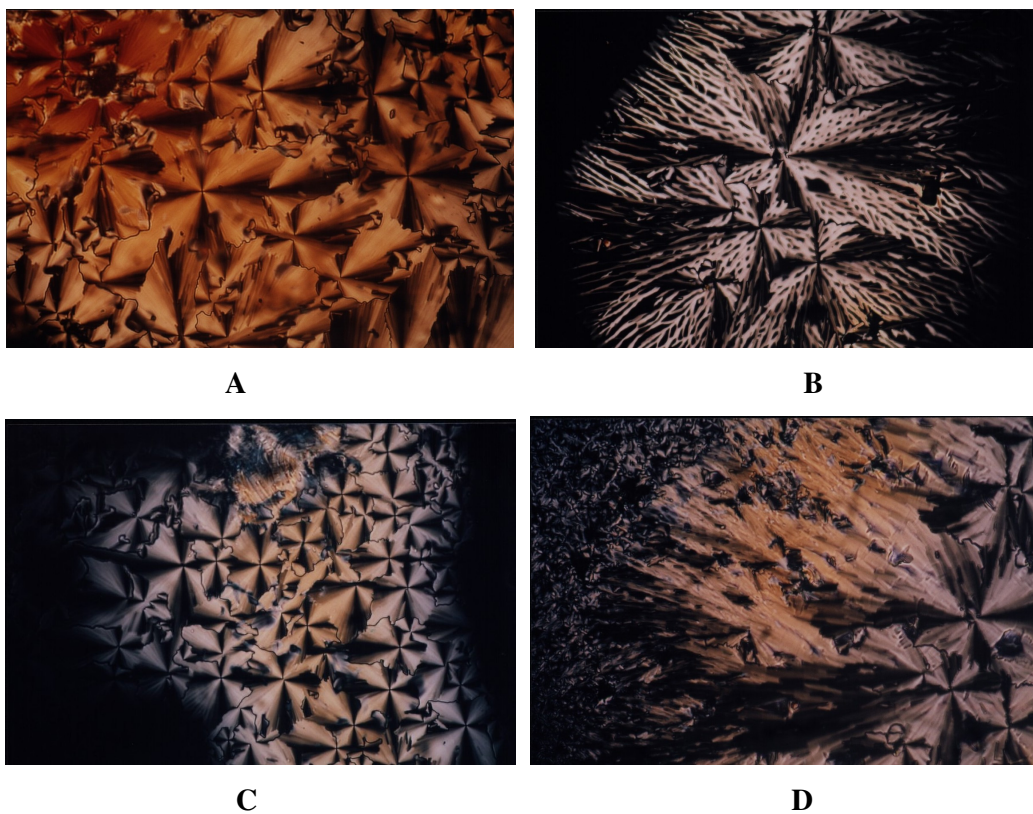
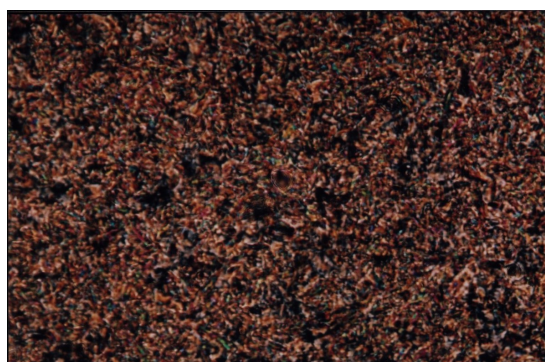


Figura 37: Micrografias das texturas das mesofases exibidas pelo composto 7: **A)** Col_h, Discótica, T = 78,5 °C, (20x). **B)** Col_h, Discótica, T = 78,5 °C, (20x). **C)** Col_h, Discótica, T = 78,5 °C, (20x), **D)** Col_h, Discótica, T = 78 °C, (20x).



A

Figura 38: Micrografias da textura da mesofase exibida pelo composto 8: **A)** Col_h, Discótica, T = 92,5 °C, (10x).



A

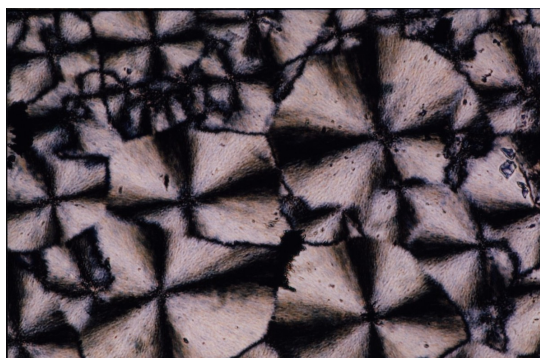
B

Figura 39: Micrografia da textura da mesofase exibida pelo composto 17: **A)** Col_h, Discótica, T = 47,8 °C, (20x). **B)** Cristal, temperatura ambiente, (20x).



A

B



C

Figura 40: Micrografias das texturas das mesofases exibidas pelo composto 18: **A)** Col_h, Discótica, T = 34 °C, (20x). **B)** Col_h, Discótica, T = 34 °C, (10x). **C)** Cristal, temperatura ambiente, (20x).



A

B

Figura 41: Micrografias das texturas das mesofases exibidas pelo composto 25: **A)** Col_h, Discótica, T = 134,5 °C, (20x). **B)** Col_h, Discótica, T = 134,5 °C, (50x).

4. CONCLUSÕES

Duas séries de compostos contendo moléculas com comportamento líquido cristalino e derivados do ácido gálico em sua estrutura, foram sintetizadas e, posteriormente, caracterizadas através de ponto de fusão, espectroscopia no infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN) de hidrogênio e carbono.

A determinação das temperaturas de transição e das texturas foi realizada mediante microscopia de luz polarizada, obtidas a partir de um microscópio de luz polarizada Olympus B 202 e por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

Os compostos **13 e 19** não apresentaram mesomorfismo. Os compostos **7, 8, 17, 18 e 25** exibiram mesofase discótica hexagonal colunar. Os compostos **17, 18 e 19** contém o heterociclo 1,3,4-oxadiazol, emitem na região do azul, possuindo rendimentos quânticos de fluorescência de 70%, 75% e 72% respectivamente, utilizando como padrão PBD. O composto **25**, com tripla simetria, apresentou baixo rendimento quântico (12%). As três cadeias com anéis oxadiazóis, podem não estar no mesmo plano, acarretando assim uma diminuição na conjugação e conseqüentemente uma menor emissão de luz, explicando dessa forma o baixo rendimento quântico do composto **25**.

Esse composto é de grande interesse devido à possível organização em estrutura similar a um nanofio.

Os compostos que tiveram propriedades fotoluminescentes em solução, deverão num futuro próximo, ser analisados na forma de filmes finos sólidos ou na temperatura de sua mesofase. A partir destes estudos, será possível a montagem do OLED para medir sua capacidade transportadora de elétrons e sua eficiência de eletroluminescência.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Instrumentação

Os espectros de infravermelho foram feitos em um aparelho Perkin Elmer Modelo 781.

As análises espectroscópicas de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono foram obtidas em um espectrômetro Brücker, AC 400 MHz. Os deslocamentos químicos são dados em partes por milhão (ppm), relativos ao tetrametilsilano (TMS), padrão interno de referência. Os solventes utilizados para as análises de RMN foram: CDCl_3 (clorofórmio deuterado), acetone- d_6 (acetona deuterada) e $\text{DMSO}-d_6$ (dimetilsulfóxido deuterado).

As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram medidas em um calorímetro Perkin Elmer DSC-2, usando com referência interna o Índio, cujo valor de ΔH é igual a 3,26 kJ/mol (6,8 cal/g).

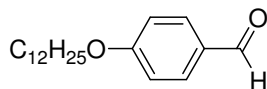
Os pontos de fusão e as fotos das texturas foram obtidas a partir de um microscópio de luz polarizada Olympus B 202, equipado com placa de aquecimento Mettler Toledo FP 82 HT Hot Stage. Uma câmera Olympus PM 30 foi acoplada ao microscópio, para as fotos desejadas.

Espectros de absorção no UV foram realizados em espectrofotômetro Hitachi modelo UV 3000. Espectros de fluorescência foram registrados em espectrofotômetro Hitachi modelo F-4500 (IQ-USP).

Os reagentes e solventes usados nas sínteses foram adquiridos da Merck, Aldrich, Acros, Vetec e Nuclear, e foram usados sem prévia purificação. Tetrahydrofurano (THF) e éter dietílico foram secos por destilação sobre sódio/benzofenona. Piridina foi seca por destilação sobre hidreto de cálcio. Análises de cromatografia em camada delgada foram realizadas em placas de alumínio Merck 60F-254 com 0,2 mm de sílica-gel. Purificações por coluna cromatográfica foram feitas com sílica gel 60 Acros 60 – 200 mesh.

5.2. Sínteses:

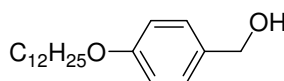
4-dodeciloxibenzaldeído:



1

25g (205mmol) 4-hidroxibenzaldeído, K_2CO_3 (113,2g, 820mmol), brometo de dodecila (47,93mL, 205mmol), e TBAB foram adicionados a um balão de três bocas de 250mL, equipado com condensador e entrada/saída de gás inerte e dissolvidos com 120mL de butanona. A mistura foi refluxada sob atmosfera de Ar por 28hs. A solução foi resfriada a temperatura ambiente, filtrada, com o intuito de retirar o K_2CO_3 presente, e posteriormente concentrada em rota-vapor. O óleo resultante foi purificado em coluna cromatográfica usando CH_2Cl_2 como solvente de arraste, obtendo 48,27g (81%) de um sólido amarelo. IV (KBr) ν_{max} / cm^{-1} : 2925, 2856, 2731, 1693, 1463, 1256, 1018, 833. 1H NMR ($CDCl_3$): δ (ppm): 9,85 (s, 1H), 7,83 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz), 7,00 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz), 4,05 (t, 2H, $J = 6,4$ Hz), 1,80 (m, 2H), 1,27 (m, 18H), 0,89 (t, 3H, $J = 6,7$ Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ (ppm): 191,0, 164,5, 132,2, 130,0, 115,0, 68,7, 32,2, 29,9, 29,8, 29,6, 29,3, 26,2, 22,9, 14,4.

Álcool 4-dodeciloxibenzílico:



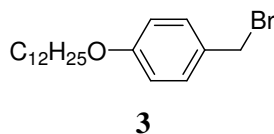
2

Este composto foi preparado e caracterizado de acordo com a literatura.

O álcool 4-dodeciloxibenzílico foi sintetizado através da redução do composto 4-dodeciloxibenzaldeído com $NaBH_4$. 47,3g (163 mmol) de 4-dodeciloxibenzaldeído foram suspensos em 100mL de MeOH em um balão de 250 mL equipado com um condensador. Sob agitação, foram adicionados vagarosamente 4,75g (125mmol) $NaBH_4$

e a mistura foi refluxada por 2hs. O sistema foi resfriado sobre banho de gelo e HCl 5% foi adicionado até pH levemente ácido. Houve precipitação imediata de um sólido branco, o qual foi filtrado e lavado com bastante água. Recristalização em MeOH rendeu 43,4g (91%) de um pó branco. p.f.:67⁰C. IV (KBr) ν_{\max} /cm⁻¹: 3420, 2920, 2852, 1614, 1513, 1467, 1253, 1022, 816. ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm): 7,28 (d, 2H, J = 9 Hz), 6,88 (d, 2H, J = 9 Hz), 4,62 (s, 2H), 3,95 (t, 2H, J = 7 Hz), 1,8-1,3 (m, 20H), 0,88 (t, 3H, J = 7 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃): δ (ppm): 158,99, 133,11, 128,86, 114,76, 68,29, 65,27, 32,17, 29,89, 29,61, 26,29, 22,95, 14,38. (Lit. 33).

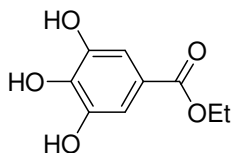
1-(bromometil)-4-(dodeciloxi)benzeno:



Este composto foi preparado e caracterizado de acordo com a literatura.

Em um balão de 3 bocas previamente flambado com Ar, 29g de álcool 4-dodeciloxybenzílico (99 mmol) foram dissolvidos em 50 mL de éter etílico (seco). A solução foi resfriada sobre banho de gelo, e então adicionou-se gota a gota 4,66mL (49,6mmol) de PBr₃. Após adição, a mistura foi agitada a temperatura ambiente por 1h sobre atmosfera de Ar. Sobre novo banho de gelo, 2 mL de MeOH foram adicionados cuidadosamente, seguidos por mais 40 mL de água. As fases foram separadas, sendo a fase orgânica lavada com água (2 x 40 mL) e NaHCO₃ (1 x 40 mL). A fase etérea foi seca sob Na₂SO₄, concentrada em rota-vapor para render um sólido branco puro (32,8g, 93%). p.f. 44⁰C. IV (KBr) ν_{\max} /cm⁻¹: 2917, 2848, 1610, 1510, 1461, 1250, 830, 583. ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm): 7,31 (d, 2H, J = 8,78Hz), 6,86 (d, 2H, J = 8,79 Hz), 4,51 (s, 2H), 3,95 (t, 2H, J = 6,64 Hz), 1,8-1,28 (m, 20H), 0,88 (t, 3H, J = 7 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃): δ (ppm): 159,49, 130,64, 129,89, 114,96, 68,30, 34,37, 32,18, 29,89, 29,61, 26,27, 22,95, 14,39. (Lit. 33)

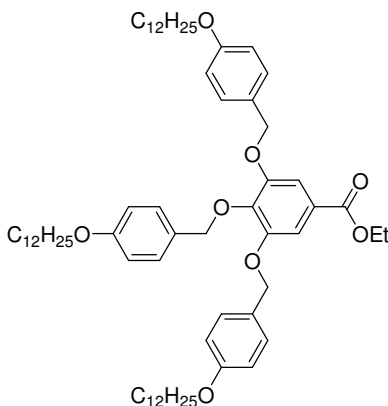
Etil 3,4,5 tri-hidroxybenzoato:



4

Em um balão de 250mL foram adicionadas 34g (0,2 mol) de ácido 3,4,5-tri-hidróxibenzóico, 116mL (2 mol) de etanol, 5mL de H₂SO₄ concentrado, 120mL de tolueno e o sistema foi colocado em refluxo utilizando-se Dean Stark. Após refluxar por 24hs, o sistema foi resfriado a temperatura ambiente. A mistura foi colocada em um funil de extração, onde lavou-se 2 vezes com água, 2 vezes com NaHCO₃ 5% e 1 vez com éter. A fase etérea adicionou-se NaSO₄ anidro, filtrou-se e concentrou em rota-vapor. O composto obtido foi recristalizado em acetato de etila/heptano, rendendo 33,6g (85%) de um sólido branco. p.f.: 148,5 – 150⁰C. IV (KBr) ν_{max} /cm⁻¹: 3452, 3296, 3006, 2976-2934, 2872, 1706, 1620, 1534. ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm): 7,27 (s, 2H), 4,25 (q, 2H), 1,31(t, 3H).

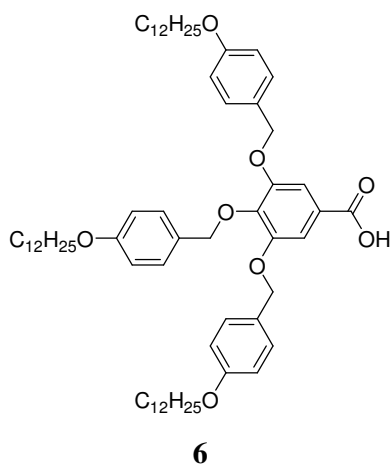
Etil 3,4,5-Tris[4-(dodecil-1-oxi)benziloxi] benzoato:



5

O composto 4 foi sintetizado pelo processo de alquilação do etil 3,4,5 tri-hidroxybenzoato com 1-(bromometil)-4-(dodeciloxi)benzeno. Em um balão de 250mL equipado com condensador, 0,554g (2,8mmol) Etil 3,4,5 tri-hidroxybenzoato foi adicionado a uma mistura de K₂CO₃ (2,33g, 17mmol), TBAB (catalítico) e DMF sobre atmosfera de Ar. A 65⁰C, adicionou-se (3g, 8,5mmol) 1-(bromometil)-4-(dodeciloxi)benzeno a solução, deixando-a com uma coloração marrom. A mistura foi agitada a 70⁰C por 4hs (a conversão completa foi observada por TLC). A mistura foi filtrada e vertida dentro de um béquer com água e gelo e foi acidificado com HCl concentrado. A mistura aquosa foi extraída com éter etílico. A camada orgânica foi lavada duas vezes com água, seco com NaSO₄, filtrado e o solvente foi destilado. Purificação em acetonitrila resultou em 2,69g (82%) de um sólido branco. p.f.: 65-66⁰C. IV (KBr) ν_{\max} /cm⁻¹: 2922, 2852, 1712, 1605, 1517, 1244, 1117, 1029, 816. ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm): 7,36 (s, 2H), 7,33 (d, 4H, J = 8,59 Hz), 7,24 (d, 2H, J = 8,40 Hz), 6,89 (d, 4H, J = 8,60 Hz), 6,75 (d, 2H, J = 8,59 Hz), 5,05 (s, 4H), 5,01 (s, 2H), 3,94 (m, 6H), 1,82 (m, 6H), 1,27 (largo, 54H), 0,88 (t, 9H, J = 6,9 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃): δ (ppm): 162,55, 155,31, 148,88, 138,62, 126,57, 125,59, 124,88, 121,63, 110,73, 110,36, 105,43, 70,97, 67,38, 64,34, 57,34, 28,24, 25,60, 22,38, 19,01,10,44.

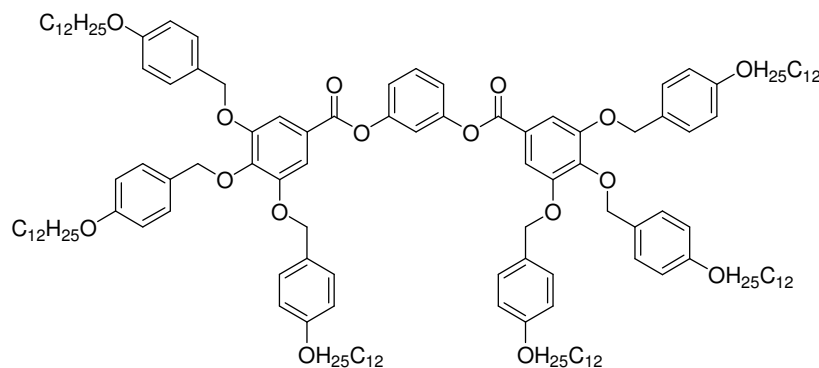
Ácido 3,4,5-Tris[4-(dodecil-1-oxi)benziloxi] benzóico:



Este composto foi preparado e caracterizado de acordo com procedimento descrito por Percec e colaboradores.

Em um balão de 250 mL equipado com condensador, contendo uma solução de Etil 3,4,5-Tris[4-(dodecil-1-oxi)benziloxi] benzoato (2,0g, 1,96mmol) em 40 mL de 95% EtOH, foi adicionada uma solução aquosa de NaOH (0,117g, 2,94mmol) e a reação foi aquecida até refluxo. Depois de 3hs, a hidrólise estava completa (TLC). A mistura foi concentrada em rota-evaporador, e THF foi adicionado para formar a solução. Esta solução foi acidificada com HCl concentrado. THF adicional foi adicionado para manter a solução. O solvente foi destilado e o produto foi dissolvido em éter etílico, lavado duas vezes com água, e seco com NaSO₄. Após a filtração, o solvente foi destilado, rendendo 1,42g (73%) de um sólido branco⁴⁰. p.f.: 144,43⁰C. IV (KBr) ν_{max} /cm⁻¹: 3427, 2919, 2850, 1731, 1668, 1590, 1515, 1245, 1118, 817. ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm): 7,43 (s, 2H), 7,34 (d, 4H, J = 8,59 Hz), 7,25 (d, 2H, J = 8,40 Hz), 6,90 (d, 4H, J = 8,60 Hz), 6,76 (d, 2H, J = 8,59 Hz), 5,05 (s, 4H), 5,01 (s, 2H), 3,94 (m, 6H), 1,79 (m, 6H), 1,27 (largo, 54H), 0,88 (t, 9H, J = 6,9 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃): δ (ppm): 171,8, 159,0, 152,6, 143,1, 130,2, 129,2 128,4, 124,0, 114,4, 114,0, 109,6, 74,7, 71,0, 68,0, 31,9, 29,5, 26,0, 22,6, 14,1. (Lit. 34).

3,5-Bis[3,4,5-Tris[4-(dodecil-1-oxi)benziloxi] benzeno:



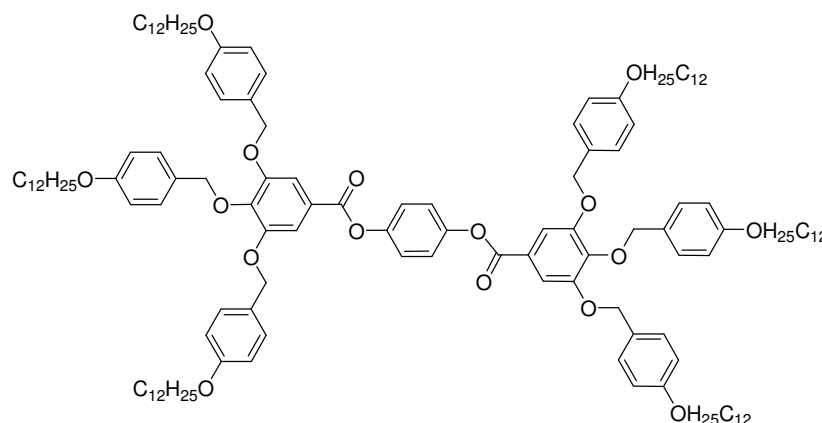
7

Este composto foi preparado e caracterizado de acordo com a literatura.

Em um balão com saída de gás, previamente flambado com Ar, foi adicionado o ácido 3,4,5-Tris[4-(dodecil-1-oxi)benziloxi] benzóico (0,2g, 0,201mmol) e 0,062g

(0,302mmol) DCC em 15mL de CH₂Cl₂. Após agitar por 10 min, DMAP catalítico e resorcinol (0,011g, 0,101mmol) foram adicionados e a reação foi agitada a temperatura ambiente por 28hs. A mistura foi filtrada e então concentrada em rota-vapor. O sólido resultante foi purificado em coluna cromatográfica utilizando CH₂Cl₂ como solvente de arraste.³³ Rend.: 0,253g (61%). p.f.: 74⁰C. IV (KBr) ν_{\max} /cm⁻¹: 2923, 2852, 1728, 1610, 1515, 1246, 1122, 821. ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm): 7,51 (s, 4 H), 7,36 (d, 8 H, *J* = 8,6 Hz), 7,27 (m, 6 H), 7,14 (d, 2 H, *J* = 6,59 Hz), 6,90 (d, 8 H, *J* = 8,6 Hz), 6,77 (d, 4 H, *J* = 8,43 Hz), 5,08 (s, 8H), 5,05 (s, 4H), 3,96 (m, 12H), 1,77 (m, 12H), 1,26 (largo, 108 H), 0,88 (t, 18H). RMN ¹³C (CDCl₃, ppm): 164,71, 159,30, 153,00, 151,71, 143,42, 130,49, 129,54, 128,63, 124,15, 119,47, 114,71, 114,34, 109,96, 94,76, 74,99, 71,39, 68,18, 35,15, 32,16, 29,51, 26,30, 22,93, 14,36. Calculado para: C₁₃₄H₁₉₄O₁₆: C 78,09; H 9,49; O 12,42. Obtido: C, 77,92; H, 9,38. (Lit. 36).

1,4-Bis[3,4,5-Tris[4-(dodecil-1-oxi)benziloxi] benzeno]:

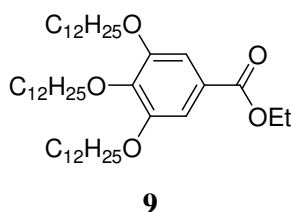


8

Em um balão com saída de gás, previamente flambado com Ar, foi adicionado o ácido 3,4,5-Tris[4-(dodecil-1-oxi)benziloxi] benzoico (0,5g, 0,504mol) e DCC (0,156g, 0,755mmol) em 15mL de CH₂Cl₂. Após agitar por 10 min, DMAP catalítico e hidroquinona (0,03g, 0,252mmol) foram adicionados e a reação foi agitada a temperatura ambiente por 28hs. A mistura foi filtrada e então concentrada em rota-vapor. O sólido resultante foi purificado em coluna cromatográfica utilizando CH₂Cl₂ como solvente de arraste³³. Rend.: 0,416g (74%). p.f.: 98.7⁰C. IV (KBr) ν_{\max} /cm⁻¹:

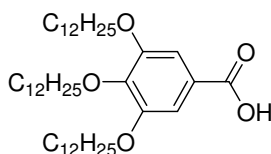
2921, 2851, 1729, 1610, 1513, 1246, 1122, 821. ^1H NMR (CDCl_3): δ (ppm): 7,53 (s, 4 H), 7,36 (d, 8 H, $J = 8,59$ Hz), 7,28 (d, 8 H, $J = 8,59$ Hz), 6,92 (d, 8 H, $J = 8,4$ Hz), 6,79 (d, 4 H, $J = 8,4$ Hz), 5,10 (s, 8H), 5,07 (s, 4H), 3,96 (m, 12 H), 1,8 (m, 12H), 1,27 (largo, 108 H), 0,88 (t, 18 H). RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm): 164,96, 159,32, 159,28, 153,00, 148,66, 143,36, 130,53, 129,55, 128,65, 124,25, 122,92, 114,73, 114,35, 109,98, 74,99, 71,40, 68,30, 32,17, 29,61, 26,33, 22,94, 14,38. Calculado para $\text{C}_{134}\text{H}_{194}\text{O}_{16}$: C 78.09; H 9.49; O 12.42. Obtido: C 78.27; H 9.35.

Etil 3,4,5-n-tris(dodeciloxi)benzoato:



O composto 9 foi sintetizado pelo processo de alquilação do etil 3,4,5 tri-hidroxybenzoato com bromo dodecano. (10g, 50,5mmol) Etil 3,4,5 tri-hidroxybenzoato foi adicionado a uma mistura de K_2CO_3 (42g, 303mmol), TBAB (catalítico) e DMF sobre atmosfera de Ar. A 65°C , adicionou-se (38g, 151,5mmol) bromo dodecano a solução. A mistura foi agitada a 70°C por 4hs (a conversão completa foi observada por TLC). A mistura foi filtrada e vertida dentro de um béquer com água e gelo. A camada aquosa foi separada e a camada orgânica foi lavada com água (80mL), com HCl diluído (80mL 1.0M), e com água (80mL) novamente. O solvente foi evaporado e purificado em metanol resultando em 29,3g (86%) de um sólido branco. p.f.: $43\text{--}43,8^\circ\text{C}$. ^1H NMR (acetone- d_6 , 300 MHz): 7,27 (s, 2H), 4,11- 3,98 (m, 8H), 1,90-1,70 (m, 6H), 1,55-1,20 (m, 54H), 0,86 (t, 12H).

Ácido 3,4,5-n-tris(dodeciloxi)benzóico:

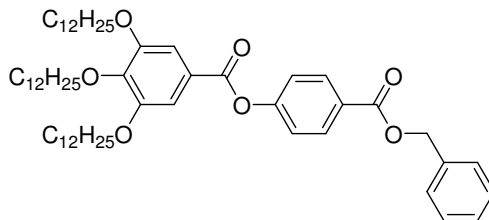


10

Este composto foi preparado e caracterizado de acordo com a literatura.

Em um balão de 250 mL equipado com condensador, foi dissolvido 11.7 g (16,6 mmol) de Etil 3,4,5-n-tris(dodeciloxi)benzoato em 40 mL de 95% EtOH a 50⁰C. NaOH (0,99g, 25 mmol) foi adicionado e a reação foi aquecida até refluxo. Depois de 3hs, a hidrólise estava completa (TLC). A mistura foi concentrada em rota-evaporador, e THF foi adicionado para formar a solução. Esta solução foi acidificada com HCl concentrado. O solvente foi destilado e o produto foi dissolvido em éter etílico, lavado duas vezes com água, e seco com NaSO₄. Após a filtração, o solvente foi destilado, rendendo 8,32g (74%) de um sólido branco. p.f.: 57.5-58 °C. RMN ¹H (CDCl₃, ppm): 7,31 (s, 2H), 4,02 (m, 6H), 1,80 (m, 6H), 1,50-1,20 (m, 54H), 0,88 (t, 9H). (Lit. 37).

4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoiloxi)benzoato de benzila

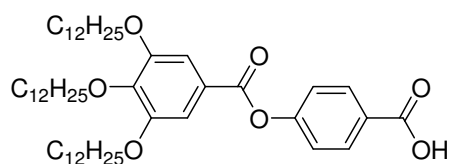


11

A reação foi baseada em procedimento já descrito na literatura³⁶. A um sistema composto por balão (125 mL) de uma boca com saída de gás e condensador

previamente flambado sobre fluxo de argônio foi adicionado 3,72 g (5,52 mmol) de ácido 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzóico (**9**), 1,26g (5,52 mmol) de benzil-4-hidroxibenzoato, quantidade catalítica de dimetilaminopiridina (DMAP) e 50 mL de CH₂Cl₂ seco. A mistura foi deixada em agitação constante sobre leve fluxo de argônio por 10 minutos e em seguida foi adicionado 1,25 g (6,06 mmol) de diciclohexilcarbodiimida (DCC). A reação foi mantida com agitação constante a temperatura ambiente durante 12 horas. Após esse período a solução foi filtrada em funil de Büchner sendo o sólido retido lavado com bastante CH₂Cl₂. A fase orgânica foi transferida para um funil de separação e lavada 2X com ácido acético (5 %) e 2X com NaOH (5 %), formando uma grande e persistente emulsão. Em seguida a fase orgânica foi lavada mais 3X com água destilada, ainda permanecendo parte da emulsão. Ao final a fase orgânica foi secada com bastante sulfato de sódio anidro e o solvente evaporado em rota-evaporador. Para isolar e purificar o produto foi realizada cromatografia em coluna usando sílica-gel como fase estacionária e CHCl₃ como eluente. O produto foi o primeiro a sair e o rendimento obtido foi de 3,91 g (80 %). p.f. 46,8-47,3 °C. IV (Pastilha de KBr) $\nu_{\max} \text{cm}^{-1}$: 2921, 2850, 1717 (C=O), 1593, 1431, 1340, 1276, 1198, 1120, 1005. RMN-¹H (CDCl₃) δ ppm: 8,16 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz), 7,27 – 7,47 (largo, 9H), 5,39 (s, 2H), 4,05 (m, 6H), 1,75 – 1,85 (m, 6H), 1,26 – 1,50 (largo, 54H), 0,87 (m, 9H). RMN-¹³C (CDCl₃) δ ppm: 165,71, 164,52, 154,82, 152,97, 143,17, 135,91, 131,33, 128,62, 128,30, 128,20, 127,65, 123,34, 121,88, 108,55, 73,60, 69,25, 66,84, 31,91, 30,72, 29,72, 29,68, 29,64, 29,61, 29,55, 29,35, 29,26, 26,06, 22,68, 14,11 .

Ácido 4(3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoiloxi)benzóico

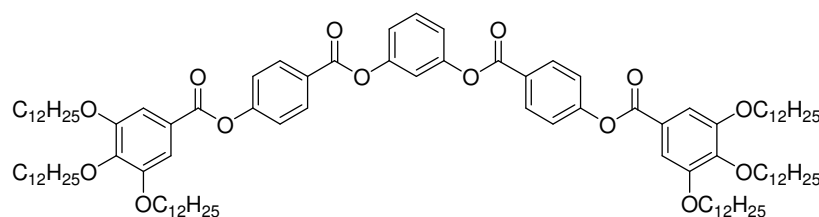


12

Esta reação de desbenzilação foi realizada de acordo com procedimento semelhante descrito na literatura³⁶. Em um recipiente apropriado foram colocados 3,57

g (4,03 mmol) de 4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoiloxi)benzoato de benzila (**10**), 40 mL de 1,4-dioxano e 0,4 g de catalisador 10% Pd-C. A temperatura do sistema foi mantida em 40 °C e foi realizada a hidrogenação catalítica até cessar completamente o consumo de H₂. Em seguida a solução foi filtrada em papel pregueado e o solvente evaporado em rota-evaporador. O produto foi então recristalizado em etanol a quente. O rendimento obtido foi de 3,01 g (94%). p.f. 83,5-84,8 °C. IV (Pastilha de KBr) $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$: 2924, 2850, 2551, 1730 (C=O), 1690 (C=O), 1595, 1500, 1460, 1428, 1334, 1301, 1199, 1122, 951, 854. RMN-¹H (CDCl₃) δ ppm: 8,20 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz), 7,40 (s, 2H), 7,32 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz), 4,07 (m, 6H), 1,76 – 1,85 (largo, 6H), 1,26 – 1,49 (largo, 54H), 0,88 (m, 9H). RMN-¹³C (CDCl₃) δ ppm: 164,72, 155,67, 153,25, 143,48, 132,15, 126,91, 123,52, 122,29, 108,82, 73,87, 69,51, 32,17, 30,58, 29,98, 29,95, 29,91, 29,88, 29,81, 29,63, 29,61, 29,51, 26,32, 26,29, 22,94, 14,37.

3,5-Bis-4(3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoiloxi)benzeno:

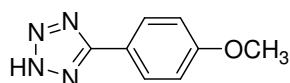


13

O composto 3,5-Bis-4(3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoiloxi)benzeno foi sintetizado através de uma reação de esterificação. Em um balão de 100 mL com saída de gás, previamente flambado com N₂, adicionou-se o 0,055g (0,07mmol) do ácido 4(3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoiloxi) benzóico, 40mL de CH₂Cl₂ e DMAP catalítico. Manteve-se a agitação a temperatura ambiente por aproximadamente 10 minutos e então adicionou-se 0,015g (0,14mmol) de resorcinol e 0,034g (0,166mmol) DCC. Inicialmente tudo estava em solução. 10hs depois começou a aparecer um precipitado de N'N-Dicicloexiluréia. Deixou-se agitando por mais 20hs. Filtrou-se o precipitado e concentrou-se a solução num rota-vapor. A purificação do sólido obtido foi feita através de coluna cromatográfica, utilizando como eluente CH₂Cl₂ ³⁶. Rend.: 0,45g, 88%. p.f.:

57⁰C. IV (Pastilha de KBr) $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$: 2921, 2852, 2551, 1738, 1593, 1464, 1434, 1338, 1197, 1124, 952, 748. RMN-¹H (CDCl₃) δ ppm: 8,28 (d, 4 H, $J = 8,4$ Hz), 7,50 (t, 1 H, $J = 8,0 - 7,6$ Hz), 7,42 (s, 4 H), 7,36 (d, 4 H, $J = 8,4$ Hz), 7,20 (d, 3 H, $J = 8$ Hz), 4,07 (m, 12 H), 1,85 - 1,76 (m, 12 H), 1,47 - 1,26 (m, 108 H), 0,88 (m, 18 H). RMN-¹³C (CDCl₃) δ ppm: 164,70, 164,32, 155,65, 153,26, 151,63, 143,53, 132,14, 130,18, 126,98, 123,50, 122,43, 119,56, 116,06, 108,85, 73,86, 69,52, 32,17, 30,59, 29,88, 26,32, 22,94, 14,37. Calculado para: C₁₀₆H₁₆₆O₁₄: C 76.49; H 10.05; O 13.46; Obtido: C 76.32; H 9.95.

5-(4-Metoxyphenyl)tetrazol:

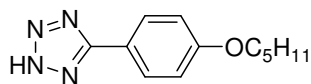


14

Este composto foi preparado e caracterizado de acordo com a literatura.

Em um balão de 500 mL equipado com condensador, uma mistura de 10,0g (75 mmol) de 4-metoxibenzonitrila, 14,6 g (225,2 mmol) de azoteto de sódio e 12,05 g (225,2 mmol) de cloreto de amônio em 100 mL de DMF foi mantida sob agitação magnética a 100 °C por 20 hs. A mistura reacional foi esfriada à temperatura ambiente, vertida em gelo/água (400 mL) e acidificada com HCl 6N (**CUIDADO: evolução de ácido hidrazóico!**). O precipitado formado foi isolado por filtração, lavado diversas vezes com água e recristalizado em EtOH/H₂O para fornecer o produto. 12,04 g (91 %). p.f.: 232-233°C. ¹H NMR (acetona-*d*₆, 400 MHz): 8,06 (2 H, d, $J = 8,7$ Hz), 7,15 (2 H, d, $J = 8,7$ Hz), 3,90 (3H, s). (Lit. 39).

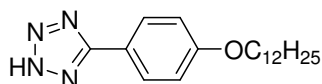
5-(4-Pentoxiphenil)tetrazol



15

O mesmo procedimento anterior usando 10,0g (53 mmol) de 4-pentoxibenzonitrila, 10,3g (158 mmol) de azoteto de sódio e 8,45 g (158 mmol) de cloreto de amônio. Rendimento: 12,03 g (98 %). p.f.: 260,6-261,0 °C. RMN ¹H (DMSO-d₆, ppm): 7,94 (d, 2H, J = 9,16Hz), 7,12 (d, 2H, J = 8,79Hz), 4,02 (t, 2H, J = 6,6Hz), 1,72 (m, 2H), 1,36 (m, 4H), 0,88 (t, 3H, J = 7,34, 6,96Hz).

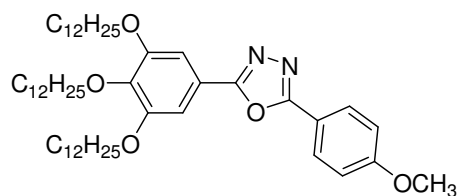
5-(4-Dodeciloxifenil)tetrazol:



16

O mesmo procedimento anterior usando 20,02g (70 mmol) de 4-dodeciloxibenzonitrila, 13,65g (210 mmol) de azoteto de sódio e 11,24 g (210 mmol) de cloreto de amônio. Rendimento: 19,2 g (83 %). p.f.: 154,0-155,0 °C. RMN ¹H (CDCl₃, ppm): 7,98 (d, 2 H, J = 8,7 Hz), 7,05 (d, 2 H, J = 8,7 Hz), 4,03 (t, 2H, J = 6,5Hz), 1,78 (tt, 2H, J = 8,2, 7.0 Hz), 1,45 (tt, 2H, J = 7,7, 6,5Hz), 1,20-1,38 (m, 16H), 0,87 (t, 3H, J = 6,9Hz). RMN-¹³C (CDCl₃) δ ppm: 161.0, 128.5, 116.3, 115.0, 67.8, 31.5, 29.22, 29.19, 29.16, 28.95, 28.90, 28.80, 25.60, 22.30, 14.0.

2-(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)-5-(4-(metoxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol:

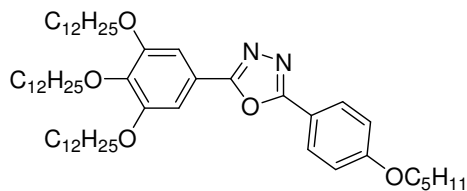


17

Este composto foi preparado e caracterizado de acordo com a literatura.

O ácido 3,4,5-n-tris(dodeciloxi)benzóico (0,7 g, 1,04 mmol) em cloreto de tionila (10 mL) foi refluxado durante a noite. O excesso de cloreto de tionila foi destilado sob pressão reduzida. Então, 30 mL de piridina e 0,183 g (1,04 mmol) de 5-(4-metoxifenil)tetrazol foram adicionados ao balão da reação, contendo o cloreto de 3,4,5-n-tris(dodeciloxi)benzoíla. Esta mistura foi refluxada por 48 h, resfriada à temperatura ambiente e vertida em gelo/água (200 mL). O precipitado formado foi filtrado, purificado por recristalização em EtOH e posteriormente por coluna utilizando como mistura de solventes hexano/acetato de etila (95 : 5). Rendimento: 0,685 g (82 %) de um pó branco. p.f.: 71,96⁰C. IV (KBr) ν_{max} /cm⁻¹: 2920, 2849, 1604, 1552, 1498, 1250, 1022, 837, 730. ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm): 8,08 (d, 2H, J = 8,59Hz), 7,31 (s, 2H), 7,04 (d, 2H, J = 8,20Hz), 4,08 (m, 6H), 3,90 (s, 3H), 1,91 – 1,75 (m, 6H), 1,49 – 1,26 (largo, 54H), 0,98 – 0,88 (t, 9H, 6,64 - 7,03Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, ppm): 164,50, 162,56, 153,80, 128,98, 118,67, 116,51, 114,73, 108,17, 105,61, 73,83, 71,15, 69,61, 55,71, 32,16, 29,94, 29,60, 26,31, 22,89, 14,35. Análise elementar: Calculado para C₅₁H₈₄N₂O₅: C 76.07; H 10.51; N 3.48; O 9.93. Obtido: C 76.12; H 10.34; N 3.39. (Lit. 40).

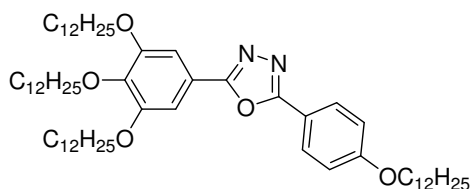
2-(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)-5-(4-(pentiloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol:



18

Ácido 3,4,5-n-tris(dodeciloxi)benzóico (0,5 g, 0,741 mmol) em cloreto de tionila (10 mL) foi refluxado durante a noite. O excesso de cloreto de tionila foi destilado sob pressão reduzida. Então, 30 mL de piridina e 0,172 g (0,741 mmol) de 5-(4-pentoxifenil)tetrazol foram adicionados ao balão da reação, contendo o cloreto de 3,4,5-n-tris(dodeciloxi)benzoíla. Esta mistura foi refluxada por 48 h, resfriada à temperatura ambiente e vertida em gelo/água (200 mL). O precipitado formado foi filtrado, purificado por recristalização em EtOH e posteriormente por coluna utilizando como solvente de arraste CHCl_3 . Rendimento: 0,466 g (73 %) de um pó branco. p.f.: $63,45^\circ\text{C}$. IV (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2920, 2850, 1606, 1552, 1496, 1252, 1013, 839, 731. RMN ^1H (CDCl_3 , ppm): 8,07 (d, 2 H, $J = 8,07\text{Hz}$), 7,31 (s, 2 H), 7,02 (d, 2 H, $J = 8,07\text{Hz}$), 4,06 (m, 8 H), 1,86 – 1,75 (m, 8 H), 1,48 – 1,26 (largo, 58H), 0,97 – 0,86 (t, 12 H, $J = 6,23 - 6,96\text{Hz}$). RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm): 164,42, 162,26, 153,80, 141,55, 128,99, 118,63, 116,14, 115,20, 105,63, 73,85, 69,62, 68,52, 32,17, 30,57, 29,61, 28,37, 26,32, 22,93, 14,35. Análise elementar: Calculado para $\text{C}_{55}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_5$: C 76.69; H 10.77; N 3.25; O 9.29. Obtido: C 76.42; H 10.56; N 3.45.

2-(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)-5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol:

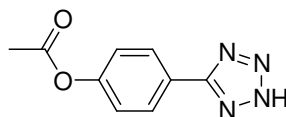


19

Ácido 3,4,5-n-tris(dodeciloxi)benzóico (1,5 g, 2,22 mmol) em cloreto de tionila (10 mL) foi refluxado durante a noite. O excesso de cloreto de tionila foi destilado sob pressão reduzida. Então, 30 mL de piridina e 0,734 g (2,22 mmol) de 5-(4-dodeciloxi)fenil)tetrazol foram adicionados ao balão da reação, contendo o cloreto de 3,4,5-n-tris(dodeciloxi)benzoíla. Esta mistura foi refluxada por 48 h, resfriada à temperatura ambiente e vertida em gelo/água (200 mL). O precipitado formado foi filtrado, purificado por recristalização em EtOH e posteriormente por coluna utilizando

como mistura de solventes Hexano/Acetato de Etila (95 : 5). Rendimento: 1,68 g (79%) de um pó branco. p.f.: 64,13⁰C. IV (KBr) ν_{\max} /cm⁻¹: 2920, 2850, 1606, 1552, 1495, 1252, 1014, 839, 731. RMN ¹H (CDCl₃, ppm): 8,05 (d, 2 H, *J* = 8,59Hz), 7,30 (s, 2 H), 7,01 (d, 2 H, *J* = 8,59Hz), 4,06 (m, 8 H), 1,86 – 1,75 (m, 8 H), 1,48 – 1,26 (largo, 72H), 0,97 – 0,86 (t, 12H, *J* = 6,35 - 7,0Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, ppm): 164,43, 162,27, 153,79, 128,97, 118,68, 116,17, 115,21, 109,98, 105,61, 73,84, 69,62, 68,52, 32,16, 29,88, 26,32, 22,92, 14,34. Análise elementar: Calculado para C₆₂H₁₀₆N₂O₅: C 77.61; H 11.13; N 2.92; O 8.34. Obtido: C 77.39; H 11.09; N 3,04.

5-(4-acetoxifenil)tetrazol:

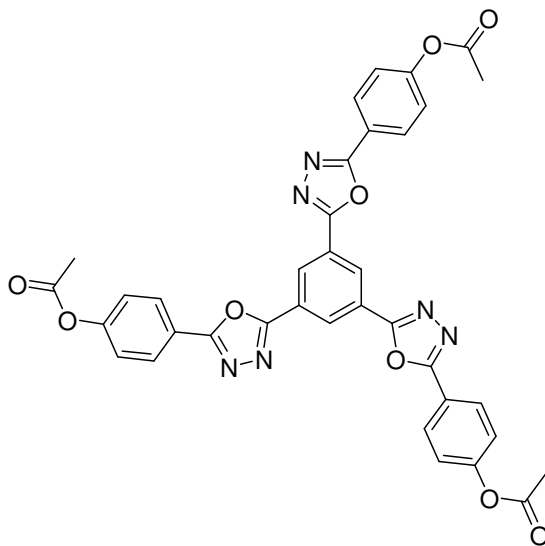


20

Este composto foi preparado e caracterizado de acordo com a literatura.

Para uma suspensão de 5-(4-hidroxifenil)tetrazol (5,96g, 50 mmol) em 30mL de água, foi adicionada uma solução de NaOH 3M, até o sólido ser completamente dissolvido. Gelo e anidrido acético (5mL, 53mmol) foram então adicionados e a mistura foi vigorosamente agitada por 10 á 15 min. A mistura foi acidificada com ácido hidrocloreídrico. O acetato foi isolado por filtração, lavado com água gelada e recristalizado em etanol/água fornecendo 10g de um sólido branco. Rend.: 98%. p.f.: 182⁰C. IV (KBr, ν_{\max} cm⁻¹): 2716-2620 (largo), 1754, 1614, 1502, 1212, 912. RMN ¹H (DMSO-d₆, ppm): 8,18 (d, 2H, *J* = 8,7Hz), 7,49 (d, 2H, *J* = 8,7Hz), 6,21 (s, 1H), 2,39 (s, 3H). (Lit. 41).

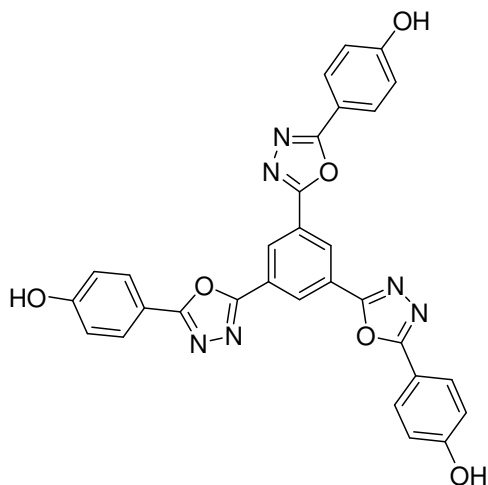
1,3,5-Tris-[5-(4-acetoxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno:



21

Em um balão de 50 mL equipado com condensador e tubo com CaCl_2 , 2,0 g ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (7,53 mmol) em 10 mL de cloreto de tionila foram refluxados por 4 h. O excesso de cloreto de tionila foi removido por destilação à pressão reduzida. Ao produto restante foram adicionado 5 mL de piridina e, então, 5-(4-acetoxifenil)tetrazol (4,61 g, 22,6 mmol) dissolvido em 10 mL de piridina foi adicionado lentamente. A mistura foi refluxada até término da evolução de nitrogênio (após 2 horas). Esfriou-se a solução até temperatura ambiente e verteu-se em gelo/água (250 mL). O precipitado formado foi filtrado e lavado com água e etanol quente para fornecer 4,23 g (82 %) do produto como pó branco ³⁹. p.f. 301 °C. IV (KBr, ν_{max}^{-1}): 2999, 1757, 1607, 1491, 1195. RMN ¹ H (CDCl_3 , ppm): 9,04 (s, 3 H, Ar), 8,26 (d, 6 H, J = 8,6 Hz, Ar), 7,35 (d, 6 H, J = 8,6 Hz, Ar), 2,37 (s, 9 H, CH_3COO^-). RMN ¹³ C (CDCl_3 , ppm): 169,5, 165,5, 163,4, 154,3, 129,3, 127,9, 126,9, 123,3, 121,5, and 21,8. Análise elementar: Calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_9$: C, 63,16; H, 3,53; N, 12,28. Obtido: C, 62,71; H, 3,63; N, 12,04.

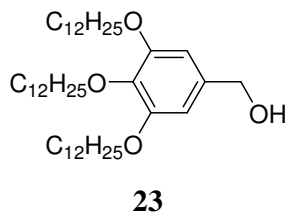
1,3,5-Tris-[5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno:



22

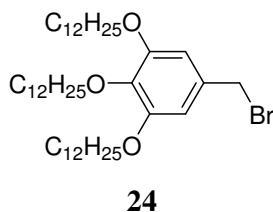
Em um balão de 100 mL equipado com condensador, 1,3,5-Tris-[5-(4-acetoxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (2,0 g, 2,92 mmol) foi suspenso em THF (50 mL) e MeOH (20 mL), então NaOH 1,0 g (25 mmol) dissolvido em 5 mL de água foi adicionado. Após refluxo de 3 hs, a mistura reacional foi resfriada e acidificada com HCl concentrado. Os solventes foram evaporados em rota-evaporador e 200 mL de água foram adicionados ao resíduo e a suspensão agitada à temperatura ambiente por 1 hora. O rendimento foi de 1,36 g (84 %) de um pó branco³⁹. Não apresentou fusão. $T_{dec.}$: 464 °C. IV (KBr, ν_{max} cm⁻¹): 3136 (larga), 1609, 1557, 1492, 5, 1247. RMN ¹H (DMSO-d₆, ppm): 10,54 (*s*, 3 H, O-H), 8,64 (*s*, 3 H, Ar), 7,96 (*d*, 6 H, *J* = 8,3 Hz, Ar), 6,98 (*d*, 6 H, *J* = 8,3 Hz, Ar). Análise elementar: Calculado para C₃₀H₁₈N₆O₆ · 2 H₂O: C, 60.61; H, 3.73; N, 14.14. Obtido: C, 60.53; H, 3.73; N, 13.78.

Álcool 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzóico:



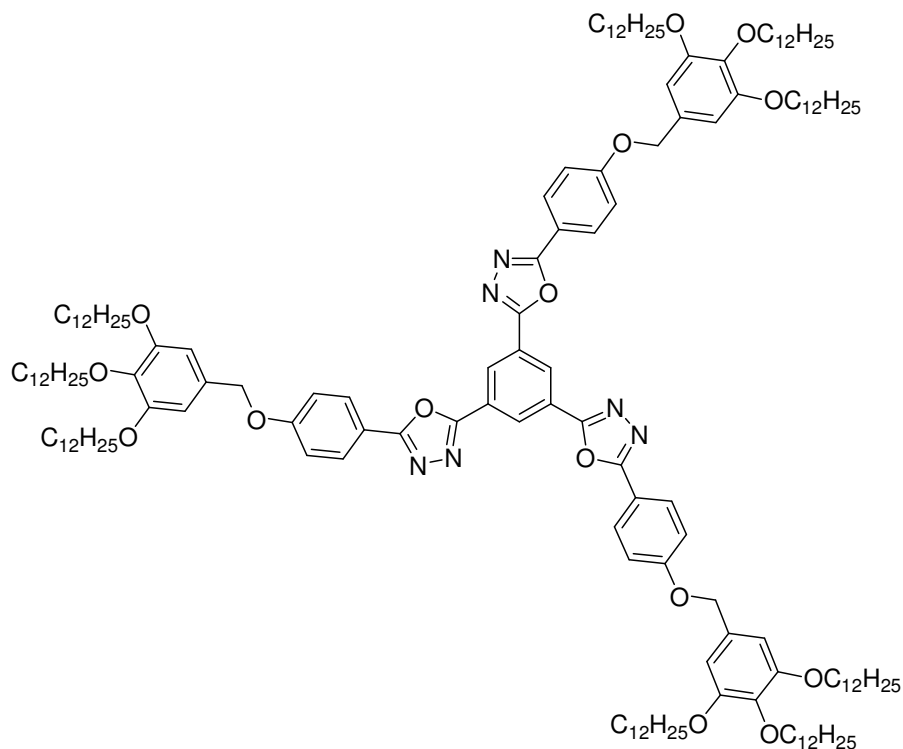
Uma suspensão de LiAlH_4 (1.23 g, 0.0324 mol) em éter etílico seco (50 mL) foi adicionada em um balão de 250 mL e resfriada a $0-5^\circ\text{C}$ em um banho de gelo. Uma solução do ácido 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzóico (35 g, 51,8 mmol) em éter etílico (50 mL) foi adicionado lentamente. A mistura resultante foi agitada a $0-5^\circ\text{C}$ por 1h. Após a mistura ser agitada, a temperatura foi elevada até a temperatura ambiente por 2h, adicionou-se água (5 mL) lentamente, até cessar a geração de hidrogênio. Ácido clorídrico diluído foi adicionado a mistura até serem formadas duas fases. A fase orgânica foi separada, lavada 3 vezes com água (100 mL), uma vez com solução aquosa saturada de NaCl (50 mL), e então seco com sulfato de sódio. O filtrado obtido após a filtração foi recristalizado com acetona e seco sobre pressão reduzida para obter 32.6 g (95%) um sólido branco. p.f.: $49-50^\circ\text{C}$. IV (KBr, ν_{max}^{-1}): 3313 (larga), 2918, 2852, 1591, 1506, 1469, 1437, 1383, 1337, 1226, 1125, 1015, 828, 750 cm^{-1} . ^1H NMR (CDCl_3) δ : 6,54 ppm (s, 2H), 4,58 (s, 2H), 3,95 (t, 6H, $J = 6,8\text{ Hz}$), 1,77 (m, 6H), 1,26 (m, 54H), 0,87 (t, 9H, $J = 6,1\text{ Hz}$). RMN- ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: 153.1, 137.5, 136.2, 105.1, 73.4, 69.0, 65.4, 31.9, 30.3, 29.6, 29.4, 26.1, 22.6, 14.0.

1-(bromometil) 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzeno:



Em um balão de 3 bocas previamente flambado com Ar, 2,0 g de álcool 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzílico 8 (4,76 mmol) foram dissolvidos em 40 mL de éter etílico. A solução foi resfriada sobre banho de gelo, e adicionou-se gota a gota 0,23 mL (2,38 mmol) de PBr_3 . Após adição, a mistura foi agitada a temperatura ambiente por 1 h sobre atmosfera de Ar. Sobre novo banho de gelo, 2 mL de MeOH foram adicionados cuidadosamente, seguidos por mais 40 mL de água. As fases foram separadas, sendo a fase orgânica lavada com água (2 x 40 mL) e NaHCO_3 (1 x 40 mL). A fase etérea foi seca sob Na_2SO_4 , concentrada em rota-evaporador para render um sólido branco puro (1,71 g, 75 %). p.f. 55 – 59 °C. IV (KBr, ν_{max} cm^{-1}): 2920, 2849, 1519, 1466, 1272. RMN ^1H (CDCl_3 , ppm): 6,57 (s, 2H), 4,43 (s, 2H), 3,95 (m, 6 H), 1,27 – 1,8 (m, 60H), 0,88 (t, 9 H).

1,3,5-Tris-{5-[4-(3,4,5-deciloxi)benziloxi]-1,3,4-oxadiazol-2-il]}benzeno:



Em um balão de duas bocas de 100 mL equipado com condensador e funil de adição, 0,34g (0,61mmol) de 1,3,5-Tris-[5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno, 0,758g (5,49mmol) de K_2CO_3 , quantidade catalítica de 18-coroa-6-éter em 35 mL de DMF foram aquecidos durante 30 min a 60 °C. 1,37g (1,89mmol) 1-(bromometil)3,4,5-(tridodeciloxi) benzeno em 5 mL de DMF foi adicionado lentamente e a mistura foi mantida a 100 °C sob agitação por 30 h. Após esfriar à temperatura ambiente, a mistura foi vertida em água (100 mL) e extraída com 100 mL de $CHCl_3$. A fase orgânica foi concentrada a pressão reduzida e o produto resultante foi purificado através de coluna cromatográfica, utilizando como solventes CH_2Cl_2 / acetate de etila (1/1), para fornecer 1,03g (68 %) de um pó branco³⁹. p.f. 145°C. IV (KBr) ν_{max} /cm⁻¹: 2924, 2852, 1610, 1498, 1250, 1114, 998, 838, 714. RMN ¹H (CDCl₃, ppm): 9,03 (s, 3 H), 8,18 (d, 6 H, *J* = 8,59 Hz), 7,17 (d, 6 H, *J* = 8,59 Hz), 6,66 (s, 6 H), 5,07 (s, 6 H), 3,98 (m, 18 H), 1,83 – 1,79 (m, 18 H), 1,49 – 1,27 (largo, 162 H), 0,88 (t, 27H, *J* = 2,74 – 7,22Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, ppm): 165,65, 162,19, 153,62, 138,37, 131,13, 129,33, 127,13, 126,53, 115,73, 106,40, 94,75, 73,69, 70,88, 69,40, 32,17, 29,89, 26,35, 22,91, 14,34. Análise elementar: Calculado para C₁₅₉H₂₅₂N₆O₁₅: C 76.76; H 10.21; N 3.38; O 9.65. Obtido: C 76.53; H 10.13; N 3.43.

6. BIBLIOGRAFIA

1. NICOLAOU, K.C.; SORENSEN, E.J. Classics in Total Synthesis. Weinheim: VCH, 1996.
2. COREY, E.J.; CHENG, X.-M. The Logic of Chemical Synthesis. New York: Wiley, 1989.
3. WEDER, C.; SARWA, C.; MONTALI, A.; BASTIAANSEN, G.; SMITH, P. Incorporation of photoluminescent polarizers into liquid crystal displays. *Science*, 279, 835-837, 1998.
4. GOODBY, J. W., BRUCE, D. W., HIRD, M., IMRIE, C., NEAL M. An introduction to materials science no. 4: molecular topology in liquid crystals. *J. Mater. Chem.*, 11, 2631-2636, 2001.
5. LEHMANN, O. Über fließende krystalle. *Z. Phys. Chem.*, 8, 462-472, 1889.
6. COLLINGS, P. J., HIRD, M., Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics. Great Britains: Taylor & Francis Ltd, 1997.
7. ROWAN, S. J. Metallomesogens. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 4830 – 4832, 2005.
8. GOODBY, J.W. Phase Structures of Calamitic Liquid Crystals. In: DEMUS, D., GOODBY, J., GRAY, G.W., SPIESS, H.-W., VILL, V. (Ed.). Handbook of Liquid Crystals. Weinheim: Wiley-VCH. 1998, v. 2A, cap. I, 3-21.
9. GRAY, G.W., GOODBY, J.W. Smectic Liquid Crystals Texture and Structures. London: Leonard Hill, 1984.
10. GOODBY, J.W. Non-Chiral Smectic Liquid Crystals. In: DEMUS, D., GOODBY, J., GRAY, G.W., SPIESS, H.-W., VILL, V. (Ed.). Handbook of Liquid Crystals. Weinheim: Wiley-VCH. 1998, v. 2A, cap. V, 411-490.
11. CHANDRASEKHAR, S. Columnar, Discotic Nematic and Lamellar Liquid Crystals: Their Structures and Physical Properties. In: DEMUS, D., GOODBY, J., GRAY, G.W., SPIESS, H.-W., VILL, V. (Ed.). Handbook of Liquid Crystals. Weinheim: Wiley-VCH. 1998, v. 2B, cap. VIII, 749-780.
12. ADAM, D., SCHUHMACHER, P., SIMMERER, J., HAUSSLING, L., SIEMENSMEYER, K., ETZBACH, K.H., RINGSDORF, H., HAARER, D. Fast Photoconduct in the Highly Ordered Columnar Phase of a Discotic Liquid Crystal. *Nature*, 371, 141-143, 1994.
13. CAMMIDGE, A.N., BUSHBY, R.J. Synthesis and Structural Features. In: DEMUS, D., GOODBY, J., GRAY, G.W., SPIESS, H.-W., VILL, V. (Ed.). Handbook of Liquid Crystals. Weinheim: Wiley-VCH. 1998, v. 2B, cap. VII, 693-748.

14. WHEN, C. R., WANG, Y.-J., WANG, H.-C., SHEU, H.-S., LEE, G.-H., LAI, C.K. Columnar Metallomesogens Derived from 1,3,4-Oxadiazoles and X-ray Crystal Structure of Dichlorobis [2,5-bis(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole] palladium(II). *Chem. Mater.*, 17, 1646-1654, 2005.
15. KUMAR, S., VARSHNEY, S. K., Design and Synthesis of Discotic Nematic Liquid Crystals. *Org. Lett.*, 4, 157 -159, 2002.
16. YELAMAGGAD, C.V., SHASHIKALA, I., RAO, D.S.S., PRASAD. S.K. Bent-core V-shaped mesogens consisting of salicylaldimine mesogenic segments: synthesis and characterization of mesomorphic behaviour. *Liq. Cryst.*, 31, 1027-1036, 2004.
17. LINDHORST, T. K., DIEKMANN, S. *Rev. in Mol. Biotechnol.*, 90, 157–158, 2002.
18. GRAYSON, S. M., FRÉCHET, J. M. J. Convergent Dendrons and Dendrimers: from Synthesis to Applications. *Chem. Rev.*, 101, 3819-3867, 2001.
19. PERCEC, V., MITCHELL, C.M., CHO, W.D., UCHIDA, S., GLODDE, M., UNGAR, G., ZENG, X.B., LIU, Y.S., VALAGURUSAMY, V.S.K., HEINEY, P.A. Designing libraries of first generation AB₃ and AB₂ self-assembling dendrons via the primary structure generated from combinations (AB)_y – AB₃ and (AB)_y – AB₂ building blocks. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 6078-6094, 2004.
20. ZENG, X.B., UNGAR, G., LIN, Y.S., PERCEC, V., DULCEY, S.E., HOBBS, J.K. Supramolecular dendritic liquid quasicrystals. *Nature*, 428, 157-160, 2004.
21. PERCEC, V., CHO, W.D., UNGAR, G., YARDLEY, D.J.P. Synthesis and structural analysis of two constitutional isomeric libraries of AB₂-based monodendrons and supramolecular dendrimers. *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 1302-1315, 2001.
22. PERCEC, V., BERA, T.K. Cell membrane as a model for the design of ion-active nanostructured supramolecular systems. *Biomacromolecules*, 3, 167-181, 2002.
23. PERCEC, V., GLODDE, M., BERA, T.K., MIURA, Y., SHIYANOVSKAYA, I., SINGER, K.D., BALAGURUSAMY, V.S.K., HELNEY, P.A., SCHNELL, I., RAPP, A., SPLESS, H.-W., HUDSON, S.D., DUAN, H. Self-organization of supramolecular helical dendrimers into complex electronic materials. *Nature*, 419, 384-387, 2002.
24. NGUYEN, T., MOLINIE, P., DESTRUEL, P. Organic and Polymer-Based Light-Emitting Diodes. In: NALWA, H. S. (Ed.). Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices. San Diego: Academic Press., 2001, 10, 1, 3 – 51.

25. GIMÉNEZ, R., PIÑOL, M., SERRANO, J.L. Luminescent liquid crystals derived from 9,10-bis(phenylethynyl)anthracene. *Chem. Mater.*, 16, 1377-1383, 2004.
26. SHIROTA, Y. Organic Materials for Electronic and Optoelectronic Devices. *J. Mat. Chem.*, 10, 1 – 25, 2000.
27. PARRA, M., ALDERETE, J., ZÚNIGA, C., GALLARDO, H., HIDALGO, P., VERGARA, J., HERNÁNDEZ, S. Azo compounds and Schiff's bases derived from 5-(4-pyridyl)-2-amino-1,3,4-thiadiazole: synthesis, mesomorphic properties and structural study by semi-empirical calculations. *Liq. Cryst.*, 28, 1659-1666, 2001.
28. LEE, C-H., YAMAMOTO, T. Synthesis of liquid crystals with bent-rod structure: mesogenic thiazole derivatives with long alkoxyl chains. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 363, 77-84, 2001.
29. GALLARDO, H., FAVARIN, I. New mesogenic thiophene and furan-derivatives. *Liq. Cryst.*, 13, 115-125, 1993.
30. ALDRED, M.P., VLACHOS, P., DONG, D., KITNEY, S.P., TSOI, W.C., O'NEILL, M., KELLY, S.M. Heterocyclic reactive mesogens: synthesis, characterization and mesomorphic behaviour. *Liq. Cryst.*, 32, 951-965, 2005.
31. WANG, C., Jung, G., HUA, Y., PEARSON, C., BRYCE, M. R.; PETTY, M. C., BATSANOV, A. S., GOETA, A. E., HOWARD, J. A. K. An Efficient Pyridine- and Oxadiazole-Containing Hole-Bloking Material for Organic Light-Emitting Diodes: Synthesis, Crystal Structure, and Device Performance. *Chem. Mater.*, 13, 1167-1173, 2001.
32. ZHANG, Y-D., JESPERSEN, K.G., KEMPE, M., KORNFIELD, J.A., BARLOW, S., KIPPELEN, B., MARDER, S.R. Columnar discotic liquid-cristalline oxadiazoles as electron-transport materials. *Langmuir*, 19, 6534-6536, 2003.
33. NOZARY, H.; PIGUET C., TISSOT, P., BERNARDINELLI, G., BUNZLI, J.G., DESCHENAUX, R., GUILLON, D. Mesophases with Predetermined Photophysical Properties: New Luminescent Lanthanide- Containing Materials. *J. Am. Chem. Soc.* 120, 12274-12288, 1998.
34. MAMDOUH, W., UJI, H., DULCEY, A.E., PERCEC, V., FEYTER, S., SCHRYVER, F.C. Expression of Molecular Chirality Expression of Molecular Chirality Self-Assembly of Chiral, Racemic, and Achiral Monodendrons at the Liquid-Solid Interface. *Langmuir* 20, 7678-7685, 2004.
35. MURTHY, H.N.S.; SADASHIVA, B.K. *Liq. Cryst.*, 31, 1347-1356, 2004.
36. *a)* J. MARCH, Advanced Organic Chemistry, 1992, John Wiley & Sons editor, New York, USA. *b)* A. HASSNER, V. ALEXANIAN, *Tetrahedron Lett.*, 46, 4475-4478, 1978.

37. HERSMIS, M.C.; SPIERING, A.J.H.; WATERVAL, R.J.M., MEULDIJK, J; VEKEMANS, J.A.J.M.; HULSHOF, L.A. *Organic Process Research & Development* 5, 54, 2001.
38. LEHMANN, M.; GEARBA, R.I.; KOCH, M.H.J.; IVANOV, D.A. *Chem. Mater.* 16, 374-376, 2004.
39. INNEGAN, W. G.; HENRY, R. A.; LOFQUIST, R. An Improved Synthesis of 5-Substituted Tetrazoles. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 80, p. 3908 – 3911, 1958.
40. HILL, J. 1,3,4-Oxadiazoles. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*. Oxford: Pergamon Press, v. 6, p. 427 – 446, 1984.
41. CRISTIANO, R; SANTOS, D. M. P. O.; GALLARDO, H. Synthesis and characterization of low molecular weight luminescent liquid crystalline materials with 1,3,4-oxadiazole units. *Liq. Cryst.*, v. 32, n. 1, p. 7-14, 2005.
42. BARBERÁ, J.; PUIG, L.; SERRANO, J. L.; SIERRA, T. Structural Study on Columnar Mesophases Consisting of H-Bonded Supramolecules. *Chem. Mater.*, v. 16, p. 3308-3317, 2004.
43. GRECZMIEL, M.; STROHRIEGL, P.; MEIER, M.; BRUTTING, W. Polymethacrylates with Pendant Oxadiazole Units Synthesis and Application in Organic LEDs. *Macromolecules*, v. 30, p. 6042 – 6046, 1997.
44. BETTENHAUSEN, J.; STROHRIEGL, P. Efficient Synthesis of Starburst Oxadiazole Compounds. *Adv. Mater.*, v. 8, p. 507 – 510, 1996.